N° d'ordre : 169

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Gérard FUG

INGÉNIEUR E. S. E. R. B.

MAÎTRE EN ÉLECTRONIQUE ET AUTOMATIQUE

Améliorations apportées à un diffractomètre en vue de l'étude de transformations cristallines rapides à des températures voisines de 3000 K.

Application au problème de la graphitisation.

Soutenue le 10 juillet 1972, devant la Commission d'Examen :

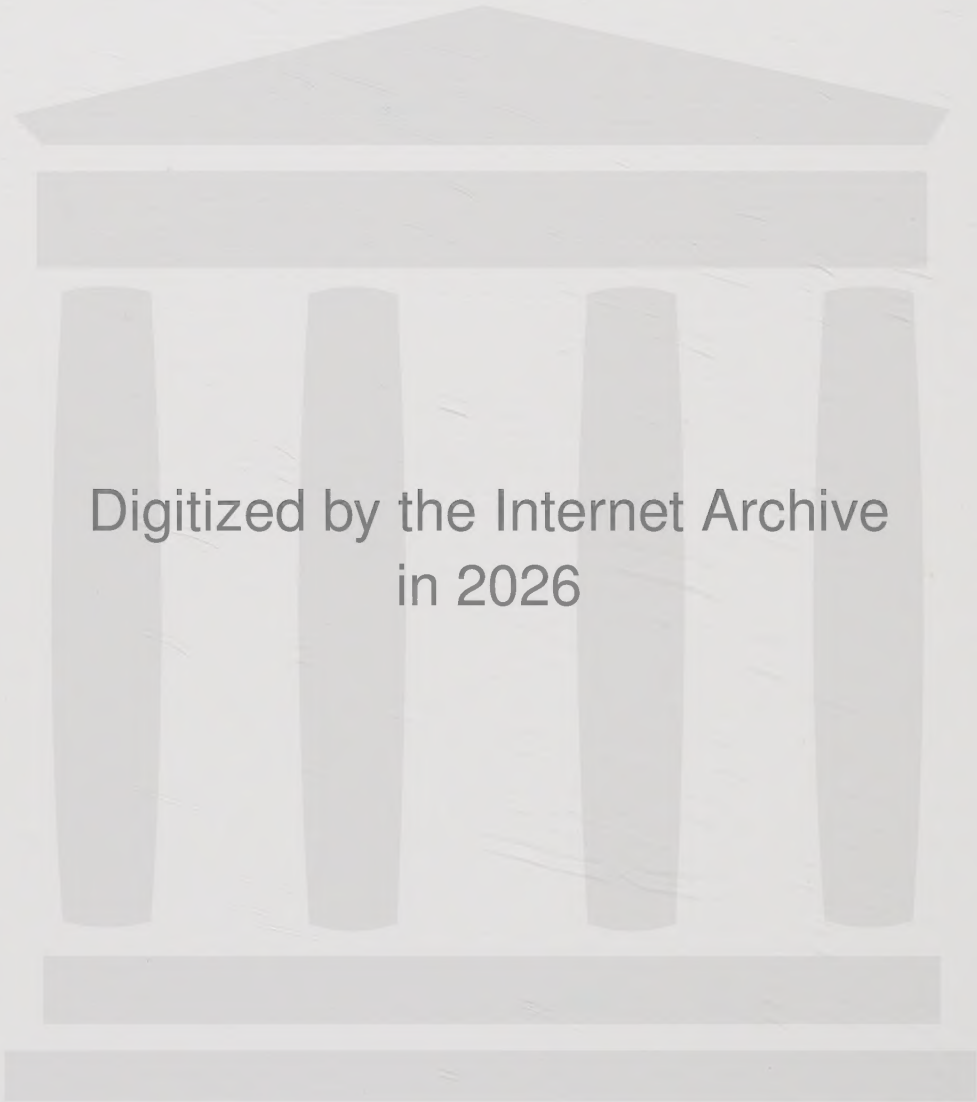
MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur. — *Président.*

R. GAY, Professeur ..... } *Examinateurs.*

A. MARCHAND, Professeur ..... } *Examinateurs.*

H. GASPAROUX, Docteur ès Sciences ..... } *Examinateurs.*

— 1972 —


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547317_0007

N° d'ordre : 169

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Gérard FUG

INGÉNIEUR E. S. E. R. B.

MAÎTRE EN ÉLECTRONIQUE ET AUTOMATIQUE

Améliorations apportées à un diffractomètre en vue de l'étude de transformations cristallines rapides à des températures voisines de 3000 K.

Application au problème de la graphitisation.

Soutenue le 10 juillet 1972, devant la Commission d'Examen :

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur. *Président.*

R. GAY, Professeur .....
A. MARCHAND, Professeur ..... } *Examinateurs*
H. GASPAROUX, Docteur ès Sciences .....

— 1972 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Monsieur le Professeur PACAULT, Directeur du CENTRE de RECHERCHE PAUL PASCAL, par l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire, m'a permis de m'adapter plus vite à cette ambiance de travail, nouvelle pour moi. Il est à l'origine de cette étude et, par ses conseils et ses critiques, m'a conduit à l'aboutissement de ce projet. Qu'il trouve ici, l'assurance de ma plus profonde reconnaissance ainsi que celle de mon respectueux attachement.

Monsieur le Professeur GAY m'a fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail ; je le prie d'accepter l'expression de mes sincères remerciements.

Par ses critiques pertinentes, Monsieur le Professeur MARCHAND a souvent manifesté l'intérêt qu'il portait à cette étude ; je le remercie d'avoir accepté de participer au jury.

Monsieur GASPAROUX, Docteur ès Sciences, a dirigé ce travail. Il m'a soutenu tout au long de cette étude, ne ménageant ni ses conseils ni ses encouragements ; je tiens à l'assurer de ma profonde gratitude pour avoir facilité, de la sorte, mes premiers contacts avec le monde de la recherche.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide efficace des services techniques du C.R.P.P.. Je remercie, ici, Messieurs DOUX et VERGES de l'atelier mécanique, Messieurs PIAUD et AUDIN de l'atelier électronique, ainsi que Monsieur SANCHEZ du groupe informatique, pour leur précieuse collaboration lors de l'étude et de la réalisation de l'appareillage.

AMELIORATIONS APPORTEES A UN DIFFRACTOMETRE EN VUE DE L'ETUDE DE TRANSFORMATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES RAPIDES, A DES TEMPERATURES VOISINES DE 3000 K. APPLICATION AU PROBLEME DE LA GRAPHITISATION

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

ANALYSE CRITIQUE DES TRAVAUX ANTERIEURS 5

DEUXIEME PARTIE

MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE 15

A - DISPOSITIF THERMIQUE 16

1 - Rappels bibliographiques 16

2 - Réalisation d'une nouvelle cellule 21

B - COUPLAGE DIFFRACTOMETRE - ORDINATEUR 33

1 - Présentation du problème 33

2 - Dispositif classique 33

3 - Connexion diffractomètre - ordinateur 35

TROISIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION 50

A - INTRODUCTION 50

B - RESULTATS RELATIFS A UN COKE DE BRAI 55

1 - Caractéristiques initiales 55

2 - Variations thermiques de $\overline{d}_{002}$ 57

3 - Cinétique de graphitisation in situ 59

4 - Cinétique de graphitisation d'un système soumis à des trempes 74

CONCLUSION 81

BIBLIOGRAPHIE 83

INTRODUCTION

Les matériaux carbonés ou "carbones", obtenus par pyrolyse de matières organiques, offrent la possibilité de passer sans discontinuité d'un état presque totalement amorphe à un état cristallin : le graphite ; cette transformation s'effectue d'autant plus facilement que le matériau est porté à une température élevée. Pour notre part, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'aspect cinétique de cette évolution.

Les principaux travaux antérieurs se rapportant à ce type d'étude sont rappelés dans la première partie ; leur analyse conduit à noter que tous les résultats présentés ont été obtenus sur des échantillons traités à haute température, mais caractérisés par des paramètres physiques mesurés à l'ambiante.

Il nous a paru souhaitable de tenter une observation du processus de graphitisation à l'aide d'une propriété mesurée à la température même à laquelle se déroule la transformation. Nous avons retenu, pour ce faire, un paramètre cristallographique ($\overline{d}_{002}$) caractérisant l'espacement moyen entre plans graphitiques.

La deuxième partie de notre travail sera consacrée à une étude critique des difficultés techniques qu'il faut surmonter pour obtenir un spectre de diffraction X à des températures pouvant atteindre 3000° K. Nous décrirons ensuite le dispositif expérimental que nous avons mis en oeuvre pour répondre au double impératif suivant : mesures à haute température et acquisition des données suffisamment rapide pour que l'ensemble soit adapté à l'étude de cinétiques relativement rapides. Nous montrerons, en particulier, comment l'utilisation d'un ordinateur permet d'améliorer notablement les performances d'un diffractomètre classique.

Enfin, dans une troisième partie, nous exposerons l'ensemble de nos résultats en indiquant les possibilités nouvelles apportées dans le domaine des études cinétiques à très haute température et en effectuant une comparaison détaillée entre nos résultats et ceux relatifs aux études antérieures.

- Première Partie -

ANALYSE CRITIQUE DES TRAVAUX ANTERIEURS

La transformation d'un coke (obtenu par pyrolyse de matières organiques) en graphite se produit lorsqu'on porte un matériau carboné à une température comprise entre 1000 et 3000° C; cette évolution a fait l'objet de nombreuses études.

Parmi les plus récents de ces travaux, certains ont eu plus particulièrement pour objet l'étude de l'influence de la durée du traitement "t".

L'évolution vers la forme cristalline se traduisant par des modifications de texture, de structure géométrique et électronique, différentes propriétés permettent de la suivre :

- la distance moyenne entre plans graphitiques* ($\bar{d}_{002}$), le diamètre moyen des cristallites graphitiques ($\bar{L}_a$), l'épaisseur moyenne des cristallites ($\bar{L}_c$) peuvent caractériser la structure géométrique.

- les susceptibilités diamagnétiques moyennes ($\bar{\chi}$) ou principales, la susceptibilité paramagnétique (χ_p), la résistivité électrique, le coefficient de HALL (A_r), la magnétorésistance ($\frac{\Delta\rho}{\rho}$), la thermoélectricité, la conductibilité thermique (K) servent à préciser la structure électronique.

La grande majorité des travaux qui analysent l'influence sur la graphitisation de la durée de traitement "t" a été développée à partir de l'étude de cinétiques d'évolutions isothermes.

Seul B. PANDIC (16) s'est intéressé à des courbes isochrones.

Nous avons reporté dans le tableau I (extrait de (6) et complété) les principaux travaux se rapportant à ce sujet en mentionnant les propriétés choisies

---

* J.MAIRE et J. MERING (1) ont défini un paramètre conventionnel $\bar{g}$ caractérisant le degré de graphitisation d'un carbone :

$$\bar{g} = \frac{3.44 - \bar{d}_{002}}{3.44 - 3.354}$$

3.44 et 3.354 sont les distances moyennes (en A) entre plans graphitiques pour un coke et pour le graphite.

Année	Auteurs et Références	Propriétés étudiées	Carbones étudiés	HTT (°C)	Temps Maximum de traitement
1953	H. HONDA K. OUCHI (2)		Yubari Caking Coal Coke de pétrole Hongei anthracite Cellulose	1200 1400 1600	2 h
1960-1963	A. TARPINIAN (3)(4)	$\bar{d}_{002}$, $\bar{L}_c$	Coke de pétrole	2057 à 2727	1 h
1961	F.V. FAIR et F.M. COLLINS (5)	$\bar{d}_{002}$, ρ	Coke de pétrole Coke de brai	2000 à 3000	20 h
1962-1968	A. PACAULT, A. MARCHAND, H. GASPAROUX, S. FLANDROIS, J.C. ROUILLON (6)(7)(8)	$\bar{d}_{002}$, $\bar{L}_a$, $\bar{L}_c$, $\bar{x}$ anisotropie magnétique χ_p, A_2, $\Delta\rho/\rho$	Coke de brai, Coke d'anthracène Pyrocarbone, Noirs d'acétylène Noirs de carbone	1400 à 2800	500 h
1963-1967	D.B. FISCHBACH (9)(10)(11)(12)(13)	$\bar{d}_{002}$, $\bar{d}_{002}$, $\bar{L}_a$ $\bar{\alpha}$, $\bar{\chi}$	Coke de pétrole, Pyrocarbone	2400 à 3000	200 h
1963	T. ISHIKAWA & S. YOSHIZAWA (14)	d_{002}	Cokes	2500	120 mn
1963	S. MIZUSHIMA (15)	$\bar{L}_a$, $\bar{L}_c$, ρ, K	Coke de pétrole	900 à 2500	160 mn
1965	B. PANDIC (16)	$\bar{d}_{002}$, $\bar{L}_a$, $\bar{L}_c$	Coke de pétrole	1400 à 2800	7 mn
1965	T. NODA, M. INAGAKI & T. SEKIYA (17)	$\bar{\chi}$	Attirent l'attention sur le rôle catalytique de l'oxygène	1900 à 2380	4 h
1968	T. NODA (18)	$\bar{d}_{002}$	Chlorure de polyvinyle graphité sous pression	1450 1650 1750	90 mn
1969	J. PROST, H. GASPAROUX (19)(20)	$\bar{d}_{002}$, x	Pyrocarbone déposé à 1600°C	1800 à 2300	20 h
1970	A. TINGA, S. FLANDROIS (21)(22)	$\bar{\chi}$, A_2	Coke de brai, Noir d'acétylène	1475 à 2230	8 h

pour suivre l'évolution du phénomène, les types de carbones étudiés, le domaine de température considéré et les durées maximums de traitement.

F.V. FAIR et F.M. COLLINS (5) sont les premiers à avoir tenté une interprétation quantitative de leurs résultats en supposant que l'énergie d'activation est fonction du degré de graphitisation, mais les deux lois de variations proposées sont arbitraires (8).

D.B. FISCHBACH a montré que les différentes isothermes représentant l'évolution d'une propriété en fonction du logarithme du temps sont superposables par une simple translation parallèle à l'axe des abscisses.

Il a pu paramétrer les courbes de graphitisation par des sommes de lois cinétiques de transformations du premier ordre, du type :

$$\bar{d} = \bar{d}_\infty + (\bar{d}_o - \bar{d}_\infty) \sum_i w_i \exp(-k_i t)$$

w_i étant le poids affecté à chaque constante de vitesse k_i ;
i dépend du produit étudié.

Signalons l'étude d'isothermes de graphitisation effectuée par H.N. MURTY, D.L. BIEDERMAN et E.A. HEINTZ (23) à la suite de laquelle les auteurs concluent que l'énergie d'activation ne dépend pas de la température.

Ces travaux apparaissant très contestables, il convient de se reporter à la critique formulée par A. PACAULT, S. FLANDROIS et A. MARCHAND (24).

De 1962 à 1968, A. PACAULT et col. publient une série de travaux dont l'ensemble des résultats est discuté dans un article du Journal de Chimie-Physique (6).

Nous nous contenterons donc de rappeler ici deux résultats originaux apportés par cette étude. Elle a permis de montrer, d'une part, que l'évolution d'un carbone vers le graphite obéit à une règle cinétique générale proposée par A. PACAULT (25) et que nous exposerons lors de l'analyse de nos résultats.

D'autre part, l'obtention de certaines isothermes de graphitisation a conduit à la mise en évidence d'un processus d'évolution par paliers dont l'analyse critique sera développée plus longuement dans la troisième partie de ce mémoire.

L'un des derniers travaux se rapportant à la transformation de produits graphitisables est relatif à l'étude d'un pyrocarbone déposé à 1600° C, par J. PROST et H. GASPAROUX (19) (20).

Les auteurs ont suivi l'évolution du système étudié en mesurant la variation de la susceptibilité magnétique et celle de la distance moyenne entre plans graphitiques.

Ces résultats semblent apporter une confirmation au processus de graphitisation par étapes.

A partir d'une description de la structure du carbone en termes de défauts (lacunes, atomes intersticiels ...) les auteurs montrent qu'il est possible de décrire l'évolution de propriétés additives d'un solide macroscopiquement homogène (poudre obtenue par broyage d'un pyrocarbone) par une relation de la forme :

$$P = P(o) + \sum_{i=1}^{i=N} a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

N est le nombre de défauts évoluant dans le solide ;
P(o) est la valeur de la propriété à l'équilibre thermodynamique du système à la température de traitement T.

Une telle relation permet de paramétrer convenablement certaines courbes donnant le degré d'évolution du système en fonction du temps ; elle est à rapprocher du résultat obtenu par FISCHBACH.

Pour rendre compte des courbes en paliers (obtenues dans le cas de matériaux massifs), les auteurs proposent d'envisager une évolution du matériau vers le graphite s'accompagnant de créations de défauts, le perfectionnement de structure ne pouvant vraisemblablement pas se faire sans qu'il y ait en retour apparition de certains défauts. Cette hypothèse conduit à une relation du type :

$$P = P(o) + \gamma_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \gamma_2 \sin(\omega t + \varphi) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

qui est en excellent accord avec les courbes expérimentales représentant la variation de la susceptibilité magnétique en fonction du temps à diverses températures. Il faut remarquer que les tensions internes très variables d'un matériau massif à un autre interdisent toute superposition des courbes, les contraintes évoluant au cours de la graphitisation (19).

En 1970, A. TINGA (21) (22) étudie la cinétique d'évolution de deux matériaux carbonés, un coke de brai obtenu à 1100° C par pyrogénation d'un brai de houille et un noir d'acétylène de Shawinigan. Des mesures de susceptibilité magnétique et de coefficient de Hall permettent de vérifier la règle cinétique de A. PACAULT. Mais la variation de Log K en fonction de HTT est séparée en 3 domaines définissant ainsi 3 valeurs de l'énergie d'activation.

Pour le coke de brai

E_A = 160 Kcal pour 1475° C < HTT < 1700° C
E_A = 230 Kcal pour 1700° C < HTT < 2300° C
E_A = 170 Kcal pour 2300° C < HTT < 2640° C

et dans le cas du noir d'acétylène

E_A = 160 Kcal pour 1475° C < HTT < 1800° C
E_A = 260 Kcal pour 1800° C < HTT < 2100° C
E_A = 160 Kcal pour 2100° C < HTT < 2460° C

L'auteur a attribué ces différentes énergies d'activation à des transformations successives entre les différentes formes prégraphitiques décrites par J. MERING, J. MAIRE et M. OBERLIN (26)(27).

* *
*

Toutes ces études de cinétique de graphitisation présentent un aspect commun : la mesure des différentes propriétés qui permettent de suivre l'évolution des matériaux au cours du temps est toujours réalisée à la température ambiante.

Les expériences sont menées de la façon suivante : l'échantillon considéré est porté pendant un temps t_1 à la température de traitement HTT choisie, puis refroidi jusqu'à la température ambiante, température à laquelle sont effectuées les mesures correspondant au temps t_1.

On traite alors un échantillon identique (ou le même échantillon) pendant un temps t_2 (ou $t_2 - t_1$) à la même température HTT et ainsi de suite pour chaque point définissant la courbe cinétique.

Le premier inconvénient d'une telle technique expérimentale est évidemment une limitation de la précision des mesures due à la difficulté de maintenir les conditions de traitements rigoureusement constantes tout au long de la cinétique.

Aux erreurs d'appréciation imputables uniquement au manipulateur, viennent s'ajouter des erreurs systématiques dues au vieillissement des fours, à la dérive des instruments de mesure de la température, même si ceux-ci sont régulièrement étalonnés.

Une étude de cinétique étant basée en général sur l'exploitation d'isothermes, il paraît pourtant indispensable que tous les échantillons soient traités exactement à la même température et dans les mêmes conditions.

Une autre source d'erreurs réside certainement dans la difficulté d'une prise en compte valable des temps nécessaires pour porter un échantillon à la température HTT et pour le refroidir jusqu'à la température ordinaire.

Ces temps parfois relativement longs peuvent avoir une influence importante sur les paramètres étudiés ; il convient, en tout cas, qu'ils soient rigoureusement reproductibles lors de chaque traitement.

En plus de ces difficultés que l'on pourrait qualifier "d'expérimentales", les trempes subies par les échantillons sont susceptibles de jouer un rôle non négligeable sur les processus d'évolution observés.

D'une part, la vitesse de refroidissement n'étant pas infinie, le rôle de la trempe peut être seulement partiel. D'autre part, des phénomènes parasites sont susceptibles de modifier la structure du produit mal organisé au cours du refroidissement.

Il semble donc souhaitable qu'une étude de cinétique de graphitisation soit menée à la température même à laquelle s'effectue la transformation.

Mais, les difficultés techniques rencontrées lors de la réalisation de dispositifs thermiques sur des appareils de mesure ont arrêté de nombreux chercheurs.

Le dispositif de mesure de susceptibilité magnétique à haute température décrit par H. GASPAROUX et J.C. ROUILLON (28) a dû être abandonné : les valeurs de susceptibilité magnétique devenant très faibles à haute température, les relevés expérimentaux étaient entachés d'une erreur trop importante pour définir correctement les variations en fonction du temps.

Les différents montages de diffraction de rayons X utilisés (nous donnerons quelques exemples plus loin) ont surtout permis des études de variation thermique des paramètres cristallographiques ; là encore, les incertitudes introduites par ces appareils interdisaient l'obtention de mesures précises indispensables pour mener à bien une étude de cinétiques de graphitisation.

Un deuxième obstacle est apparu dans la conception de telles expériences : le temps nécessaire pour obtenir une mesure correcte est généralement beaucoup trop long pour pouvoir attribuer une signification valable aux données expérimentales (le produit changeant de structure au cours de la mesure).

Le premier mémoire dans lequel nous ayons noté une étude de "cinétique in situ" est celui de J.H. RICHARDSON et E.H. ZEHMS (29) en 1963.

Un dispositif thermique disposé sur la platine goniométrique d'un diffractomètre à rayons X permet de chauffer un échantillon carboné par effet Joule en assurant des performances très satisfaisantes : une température de 3000° C peut être atteinte en 3 secondes.

Mais pour des raisons non précisées par l'auteur, les enregistrements de spectres de diffraction sont réalisés à la température ambiante !

Le qualificatif "in situ" caractérise uniquement le fait que l'échantillon est traité puis étudié "sur place".

Récemment, E. FITZER et S. WEISENBURGER (30) ont présenté des courbes cinétiques de graphitisation d'un coke de pétrole obtenues à la température même de traitement.

Cependant, les performances limitées du dispositif expérimental ont empêché les auteurs de tirer des conclusions importantes des premiers résultats : la stabilité de la température n'était assurée que pendant dix minutes.

- Deuxième partie -

MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

Dans le but de poursuivre la série de travaux réalisés au laboratoire de Chimie Physique de Bordeaux (6) et ayant pour thème général l'étude des processus de graphitisation, nous avons entrepris la mise au point d'un dispositif permettant des mesures radiocristallographiques à haute température (31)(32)

Signalons dès à présent que cette étude repose sur l'analyse de la variation de la distance moyenne entre plans graphitiques $\bar{d}_{002}$ en fonction du temps.

Lors de la réalisation de cet ensemble expérimental, notre effort a porté sur deux points particuliers :

. Un four disposé sur le goniomètre horizontal d'un diffractomètre à rayons X permet de porter un échantillon de carbone jusqu'à des températures de l'ordre de 3000° C tout en assurant une régulation efficace de ces températures.

. Une très bonne précision des mesures s'avère indispensable pour assurer une analyse significative des résultats.

Une telle précision ne pouvait être obtenue, avec des diffractomètres classiques, qu'au prix d'un enregistrement très lent des spectres de diffraction, condition incompatible avec l'étude d'une cinétique de réactions relativement rapides.

Nous avons donc mis au point une nouvelle méthode d'enregistrement des diagrammes de diffraction,en réduisant le temps d'acquisition des spectres dans un rapport considérable,sans perdre,ni en précision ni en sensibilité,grâce à l'utilisation d'un ordinateur connecté au diffractomètre et qui se substitue au système d'enregistrement utilisé habituellement.

Nous allons examiner successivement les problèmes relatifs à ces deux points particuliers.

A - DISPOSITIF THERMIQUE

1°) Rappels bibliographiques

Une très bonne analyse de la littérature se rapportant aux divers prototypes de cellules diffractométriques chauffantes a été publiée en 1970 par N. GERARD (33).

Dans ce mémoire, l'auteur remarque que malgré le grand nombre de dispositifs thermiques déjà réalisés et même commercialisés, la plupart des chercheurs continuent à proposer des modèles nouveaux.

Cela tient, semble-t-il, dans le fait qu'un tel appareillage est en général conçu pour permettre l'étude d'un type particulier de problèmes et les impératifs technologiques imposés par la recherche envisagée ne sont pas toujours satisfaits dans leur ensemble par les modèles déjà réalisés.

N. GERARD rappelle les différentes solutions qui ont été apportées aux principaux problèmes posés :

. La position de l'échantillon.

Dans la plupart des cas, l'orientation de l'axe de la cellule qui conditionne la position de l'échantillon est imposée par le type d'installation dont dispose le chercheur.

Le problème de la tenue du produit est grandement simplifiée dans les cellules adaptées à un goniomètre à axe horizontal (Philips, Norelco). Par contre, le porte-à-faux de l'ensemble limite rapidement les dimensions du montage.

Les goniomères à axe vertical (CGR, Siemens, Rigaku Denki, Secasi) offrent un espace de travail plus important, ce qui permet d'obtenir des températures élevées tout en réalisant, autour de l'échantillon, un espace isotherme d'étendue suffisante.

. Mode de chauffage.

Le choix du mode de chauffage est fonction de la température maximale qu'il convient d'atteindre et de la nature de l'environnement gazeux imposé par les recherches envisagées.

Les différentes techniques peuvent être répertoriées de la façon suivante :

- chauffage par contact : emploi d'une platine chauffante ou d'un résistor.
- chauffage par induction : la régulation de la température obtenue est en général difficile.

- chauffage par rayonnement : bain thermorégulé, fours sphériques ou cylindriques, fours à image, fours à courant gazeux.

Des combinaisons de ces divers types de chauffage ont été parfois réalisées.

. Porte-échantillon.

La conception du porte-échantillon dépend de la nature du produit étudié, suivant que ce dernier se présente en poudre ou en plaquette, qu'il est solide ou liquide.

En ce qui concerne les réglages, on trouve dans la littérature une multitude de méthodes permettant d'ajuster l'orientation du support dans les trois directions et en rotation : certaines techniques sont basées sur un réglage préliminaire, d'autres prévoient un moyen de modifier la position de l'échantillon lorsque celui-ci est à haute température.

. Mesure de la température.

Ce problème très important a suscité la mise au point de nombreuses méthodes tour à tour utilisées et critiquées :

- l'utilisation d'un thermocouple ne garantit pas une mesure de la température de la partie de l'échantillon soumise au rayonnement X.
- on a quelquefois incorporé au produit étudié une substance étalon dont la dilatation du réseau en fonction de la température est connue, mais les erreurs d'étalonnage s'ajoutent à celles provenant de la mesure du paramètre cristallin.
- La pyrométrie optique permet, elle, de viser directement la face de l'échantillon sur laquelle tombe le faisceau de rayons X mais des corrections doivent être apportées à la lecture de la température (coefficient d'émission de l'échantillon, absorption des fenêtres, domaine spectral de l'émission, etc.).

. Etanchéité de la cellule.

De nombreuses recherches exigent un environnement contrôlé (gaz inerte, atmosphère oxydante ou réductrice, vide) et de ce fait rendent nécessaire la réalisation d'une enveloppe autour du four.

Cette enveloppe devra assurer l'étanchéité de l'ensemble tout en permettant le passage des faisceaux de rayons X incidents et diffractés.

TABLE I. Features of high-temperature diffractometer furnaces.

Author and reference	Furnace				Sample			
	Heating method	Shape	Atm	Max temp. °C	Shape	Mount	Adjustment	Use
Wangsgard[4]	Rad (radiation)	Cyl (cylindrical)	gas	1000	rod	bottom center post	initial setting	Fe inversions
Birks and Friedman[5]	Cnd (conduction)	Flt (flat)	vacuum	1500	flat or powder	post	initial setting	TiO_2–$MgCO_3$
vanValkenberg and McMurdie[6]	Rad	Cyl	air	1500	powder in Pt. cylinder	alumina pedestal	initial machining	Silicates
Roy, Middleswarth, and Hummel[7]	Rad	Cyl	air	1400	powder in Pt. cylinder	Ni post	initial machining	Mg phosphates
Heal[8]	Rad	Cyl	vacuum	1000	flat	alumina support	initial setting	Inversions
Lander I[9]	Cnd	Flt	air	1400	powder	alumina furnace	initial setting	Mg, Ca carbonates
II[9]	Cnd	Flt	vacuum	1400	powder	alumina furnace	initial setting	Mg, Ca carbonates
Sowman and Andrew[10]	Cnd	Flt	air	1500	powder or heating element	spring loaded	initial machining	ZrO_2, TiO_2, SiO_2
Mauer and Bolz[11]	Rad	Cyl	air vacuum	1400	powder in Al_2O_3	furnace insulation	move whole	W, SiO_2
Chiotti[12]	Rad	Tub (tubular)	vacuum	1600	flat	cooled clamp	initial setting	Tantalum
Butters and Parr[13]	Rad	Cyl	air vacuum	1100	powder on Mo	silica cooled	2:1 adjustment only	Cu/Zn phase boundaries
McKnead and Hursh[14]	Rad	Cyl	N-atm (He)	2000	powder on Mo	graphite pedestal	initial machining	Cristobalite
Johnson and White[15]	Rad	Cyl	gas vacuum	1100	powder on Ni	yoke	initial setting	Oxides
Weiss and Rowland[16]	Cnd	Flt	air	1000	powder in Pt. G.	alundum posts	initial setting	Kaolinite
Williamson and Moore[17]	Cnv (convection)	Cyl	air	900	powder	rotating silica tube	initial setting	Zn/Al inversions
Wood[18]	Cnd	Wfr (wafer)	air	600	powder	alundum slide	initial setting	KNO_3 inversions
Perri, Banks and Post[19]	Rad	Cyl	air vacuum	1700	powder	Pt10Rd sheet	displacement any time	WO_3 inversions
Markowitz, Kishel, and Cree[20]	Cnd	Wfr	air	300	powder	mica sandwich	initial setting	KNO_3 inversions
Kennedy and Calvert[21]	Rad	Tub	gas	950	powder	heater	initial setting	Reaction
Spreadborough and Christian[22]	Rad	Cyl	vacuum	1100+	powder	steel block	initial setting	Ti, Ag expansion
Baun[23]	Rad	Cyl	vacuum	1600+	powder	lavite block	move whole furnace	ZrB_2, Ag
VanKiekerk[24]	Rad	Cyl	vacuum	1600	rod	pedestal	initial machining	
Ebel[25]	Cnv	Cyl	vacuum	1100	flat		initial setting	
Intrater and Hurwitt[26]	Cnd	Str (strip)	gas vacuum	1500	powder	heating strip	displacement any time	Pt–Rd
Shimura[27]	Rad Cnv		gas vacuum	1500	flat			
Willens[28]	Rad	Cyl	vacuum	1200	wheel	rotates	initial machining	Ag, Ti
Kellett and Steward[29]	Cnd	Flt	gas	2500	flat	end posts	initial machining	Graphite
Corvin, Schossberger, and Ticulka[30]	Cnd	Wfr	gas vacuum	850	flat	Lava furnace	displacement heating element	Thin films
Dreikorn[31]	Rad	Cyl	vacuum	2500	powder	rotating disk	displacement any time	Ir, Rh
Campbell, Stecura, and Grain[32]	Rad	Cyl	air vacuum	1300	powder	furnace insulation	move whole furnace	MgO, Al_2O_3
Skinner, Stewart, and Morgenstern[33]	Rad	Cyl	gas vacuum	1400	powder	mullite plate on furnace insulation	initial setting	$NaMgF_3$, Cu_2S, SiO_2·Al_2O_3
Levin and Mauer[34]	Rad	Cyl	air vacuum	1400	powder	alumina plate	move whole furnace	
Houska and Keplin[35]	Rad	Flt	vacuum	2000	flat	rotates	initial machining	
Holden[36]	Cnd	Flt	air vacuum	2100	powder	canta lever	initial adjustment	Graphite, $YTaO_4$, $SmTaO_4$
Cornish and Burke[37]	Rad	Tub	vacuum	1000	flat		all	
Seward, Molea, and Uhlmann[38]	Rad	Rods	air vacuum	1000	powder	heating strip	all	MgO
Katsnel'son and Popova[39]	Rad	Flt	vacuum	700	flat	rotates	all	Al
Baker, Baldock, and Spindler[40]	Rad	Tub	vacuum gas	2000	flat	slot in W bar	initial adjustment	BeO, VO_2
This furnace	Rad Cnv	Two hemispheres	air gas	1400	flat powder	external post	all	NaCl, SiO_2, GeO_2, $FeAsO_4$

En ajoutant les problèmes particuliers tels que le refroidissement des parois de la cellule, le dégazage du four, la liaison à des dispositifs périphériques (groupe de pompage par exemple), N. GERARD a dressé une analyse assez complète des difficultés rencontrées lors de la construction de cellules thermiques.

On trouvera des exemples d'application des diverses méthodes décrites ci-dessus dans un mémoire de H.A. MC. KINSTRY (34) consacré à la description d'un four à faible gradient.

Une étude bibliographique a permis à l'auteur de dresser un tableau groupant quelques dispositifs thermiques et leurs caractéristiques (tableau II).

Bien que cette classification ne soit certainement pas exhaustive, le nombre et la diversité des appareillages sont assez spectaculaires.

Dans le cas d'une étude de graphitisation, un des principaux problèmes qui viennent s'ajouter aux difficultés énoncées précédemment est lié à la nature même du produit étudié : tous les éléments métalliques portés à haute température dans la cellule chauffante se carburent très rapidement, perdant ainsi les propriétés qui en ont justifié le choix.

Un caractère commun à la plupart de ces dispositifs thermiques sera l'utilisation de produits carbonés (graphite, carbone vitreux) pour tous les éléments qui doivent subir une élévation de température.

La fragilité de ces matériaux et leur usinage délicat laissent prévoir une plus grande difficulté d'emploi que pour des pièces métalliques.

Notre propos n'est pas d'effectuer ici une analyse bibliographique détaillée des fours pour produits carbonés, mais nous citerons certains types de cellules afin de montrer quelques exemples de solutions apportées à ces problèmes nouveaux.

En 1969, P. MAILLARD et J. ROGUE (35) présentent une cellule chauffante qui permet de traiter des échantillons agglomérés ou taillés en forme de barrette (60 x 5 x 1). Ces échantillons sont maintenus à l'aide de "coins" dans des mâchoires en graphite jouant le rôle d'arrivées de courant, fixées sur un socle également en graphite.

La protection du goniomètre contre le rayonnement thermique est assurée par une cloche usinée toujours dans le même matériau et par un fond de pyrocarbone disposé sur un support métallique refroidi par eau.

Cette cellule est de conception précaire (elle ne permet pas, par exemple, l'établissement d'une atmosphère inerte) et n'a servi qu'à ébaucher quelques études.

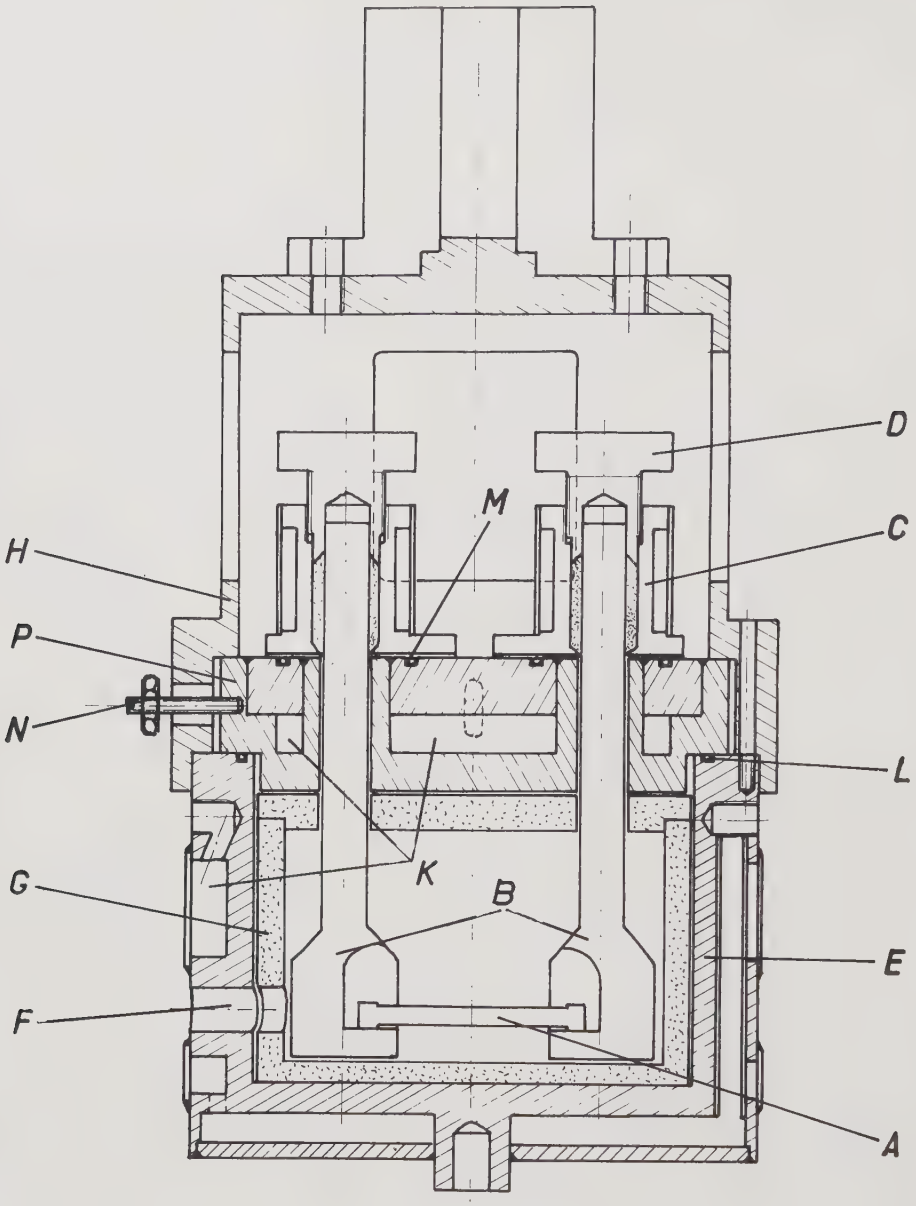


Fig. I : Coupe schématique de la cellule thermique.

Ce premier projet a été repris plus tard par J. MAIRE et J. ROGUE (36).

Nous citerons, enfin, le dispositif thermique à l'aide duquel F. FITZER et S. WEISENBURGER ont effectué les premières études de cinétiques de graphitisation "in situ" (37)(38).

C'est un four de conception relativement classique disposé sur un goniomètre horizontal Siemens.

La principale particularité est que le résistor chauffé par effet Joule et constitué par une plaquette de carbone vitreux à laquelle a été agglomérée la poudre à étudier, avant carbonisation du support.

2°) Réalisation d'une nouvelle cellule

a) Présentation générale

La cellule que nous avons étudiée et réalisée est adaptée à un goniomètre à axe vertical Secasi.

Elle nous permet d'enregistrer des spectres de diffraction X par réflexion sur des échantillons massiques ou pulvérulents à des températures pouvant atteindre 3000° C.

Une alimentation électrique fournit un courant important (au maximum 20 v, 300 A) qui traverse l'échantillon lui-même,provoquant ainsi un chauffage par effet Joule.

La figure I représente un schéma d'ensemble de la cellule thermique.

La barrette chauffée (A) est maintenue entre deux mâchoires de graphite (B) fixées au plateau supérieur (P) de la cellule au moyen de deux presse-étoupe (C) assurant les contacts électriques (D).

La cloche inférieure (E) percée de fenêtres transparentes aux rayons X, (F), munie d'un trou de visée pour la mesure de la température, protège la platine goniométrique de tout échauffement et réalise une enceinte étanche permettant l'établissement d'une atmosphère inerte.

L'ensemble est suspendu à une potence fournissant les différents réglages en position de l'échantillon ainsi que la possibilité de remonter la cellule afin de libérer le diffractomètre pour d'autres utilisations (fig. II).

Après cette brève description de l'ensemble, nous allons examiner les principaux détails de réalisation.

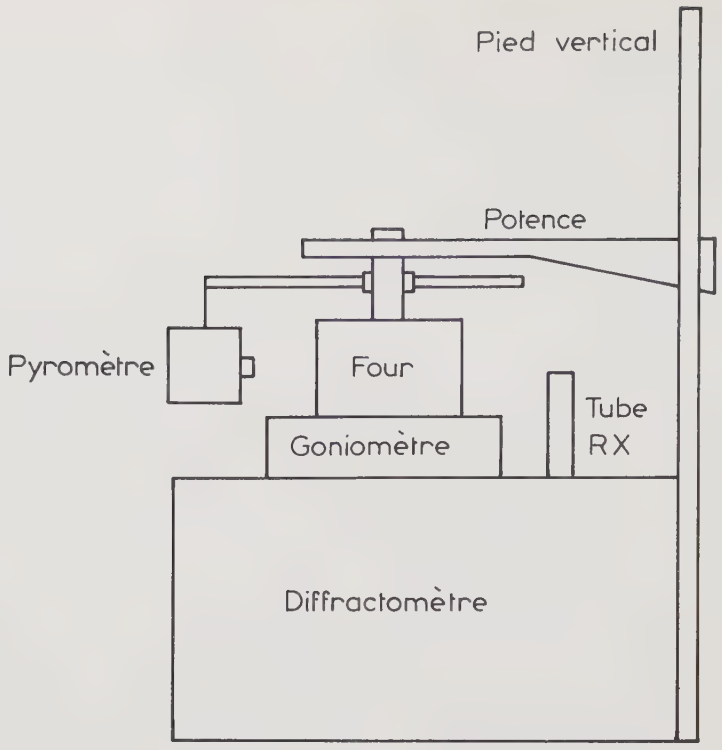
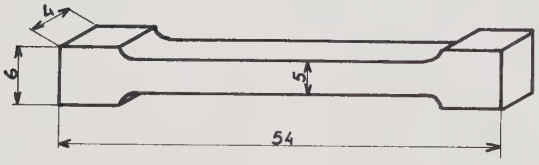
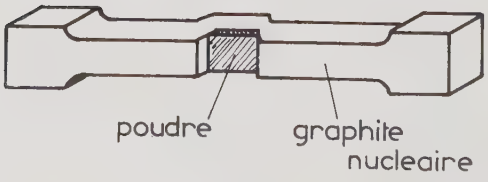


Fig. II : Disposition générale de l'ensemble expérimental.



a - graphite.

b - pyrocarbone.



c - échantillon pulvérulent.

Fig. III : Différents types de résistors utilisés.

b) Détails de réalisation

* Forme et maintien de l'échantillon

- Le porte-échantillon

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'élément chauffant de la cellule est constitué par un bâtonnet traversé par un courant électrique important.

La forme et les dimensions de ce résistor ont été définies de façon à ce qu'il présente une résistance électrique convenable d'une part, et, d'autre part, afin que les déformations géométriques ne perturbent pas trop la mesure diffractométrique.

Dans le cas d'un matériau massif isotrope (graphite nucléaire par exemple), le bâtonnet est taillé dans le produit étudié lui-même suivant le schéma représenté par la figure III a .

Des essais effectués sur des pyrocarbones nous ont montré que les forces de frottement qui apparaissent entre les plans graphitiques lors de l'élévation de température déforment l'échantillon ; c'est pourquoi, les barrettes de pyrocarbone sont taillées suivant le schéma de la figure III b : les parties latérales plus minces réduisent notablement les déformations dans la direction perpendiculaire aux plans de base, c'est-à-dire au plan de réflexion des rayons X.

Si l'échantillon est pulvérulent, le résistor est une barrette de graphite nucléaire dans laquelle on a creusé un logement ; la poudre étudiée liée par un mélange de sécotine et d'eau est uniformément répartie à l'intérieur de cette encoche dont la forme trapézoïdale permet de réduire le gradient de température au sein de la poudre (fig. III c).

Signalons que la carbonisation du liant n'est nullement gênante du fait des très faibles quantités utilisées ; de plus, au-delà de 1800°, son évolution améliore considérablement la conductivité thermique de la poudre.

- Fixation du porte échantillon. Elle est assurée par deux mâchoires en graphite (fig. IV).

Chaque électrode est percée d'un logement rectangulaire dans lequel vient s'introduire une extrémité de la barrette.

L'une des parois de ces logements se trouve dans le plan "0" de réflexion des rayons X et le porte échantillon est appliqué contre cette paroi ;

la dilatation transversale du bâtonnet ne viendra donc pas perturber la position géométrique du plan de diffraction de l'échantillon.

On doit réaliser, en outre, un excellent contact électrique entre les mâchoires et le résistor tout en évitant l'apparition de contraintes trop importantes qui détérioreraient les électrodes lors de la dilatation de l'échantillon.

Dans ce but, on coince la barrette dans les encoches des mâchoires à l'aide de pastilles de Papyex ; ce produit fourni par la société "Le Carbone Lorraine" est composé de graphite expansé le long de l'axe c et, de ce fait, est très facilement compressible. On assure ainsi une bonne tenue de l'échantillon tout en permettant la dilatation transversale.

Des paillettes de graphite légèrement tassées dans les encoches améliorent la qualité des contacts électriques sans pour cela empêcher la dilatation longitudinale du résistor.

* Tenue des mâchoires - Arrivées de courant.

Un problème particulier résidait dans la réalisation de contacts électriques satisfaisants entre les électrodes de graphite et les tresses assurant l'alimentation en courant, compte tenu de la fragilité du matériau utilisé et de la traction exercée par le poids des tresses.

Il nous a semblé préférable de réaliser ces connexions sur le dessus de la cellule de façon à ne pas être gêné par des problèmes d'encombrement (fig. IV).

L'extrémité de chaque mâchoire est serrée dans un des deux presse-étoupe situés sur le plateau supérieur du four et sur lesquels sont fixées les tresses conductrices, ce qui garantit une bonne tenue mécanique de la connection.

Signalons que des joints de téflon assurent l'étanchéité aux gaz ainsi que l'isolation électrique des différentes parties métalliques.

* Refroidissement - Ecran thermique.

L'espace de travail disponible sur la platine goniométrique interdit à la cellule un diamètre extérieur supérieur à 15 cm.

La partie chaude de l'échantillon portée à 3000° C sera donc très proche des parois du four en contact avec la platine goniométrique dont la température devra rester dans des limites raisonnables.

C'est pourquoi, les presse-étoupe , le plateau supérieur, la paroi cylindrique et le fond de la cloche inférieure sont évidés, et une importante circulation d'eau assure le refroidissement de l'ensemble des parties métalliques (K, fig. I).

En outre, l'échauffement par rayonnement est limité par un écran en graphite (G, fig. I) entourant totalement l'échantillon ; des ouvertures sont aménagées dans cet écran pour l'entrée de gaz, la visée pyrométrique et le passage des rayons X.

* Fenêtres.

Un des principaux problèmes communs à toutes les cellules chauffantes est la réalisation d'une enceinte étanche permettant l'établissement d'une atmosphère contrôlée (gaz inerte, gaz oxydant ou réducteur, vide).

L'excellent refroidissement des parties métalliques de la cellule a facilité l'utilisation d'un joint torique (L, fig. I) entre le plateau supérieur et la cloche inférieure.

Rappelons que l'étanchéité au niveau des passages électriques est assurée par les joints en téflon (M, fig. I).

La principale difficulté résidait dans la conception des fenêtres qui devaient présenter une bonne transparence aux faisceaux de rayons X incidents et diffractés : l'emploi de plaquettes de bérylium, solution habituellement utilisée, nous était interdit à cause des risques d'échauffement par rayonnement.

Nous avons dû, là encore, choisir un matériau carboné : une feuille de "Papyex" de 1/10 mm d'épaisseur est collée sur le bord des ouvertures prévues dans l'enceinte inférieure et par lesquelles doivent passer les rayons X.

Du fait de sa faible densité, le papyex offre une bonne transparence aux rayons X et si ses propriétés mécaniques ne permettent pas d'établir un vide très poussé, la très faible perméabilité aux gaz garantit une étanchéité satisfaisante de la cellule.

En outre, on a aménagé, sur la cloche inférieure, un orifice disposé en face de l'échantillon et fermé par une pastille de silice : on peut ainsi mesurer la température par pyrométrie optique.

Signalons enfin trois orifices sur lesquels pourront être branchés les systèmes de pompage ou de balayage gazeux.

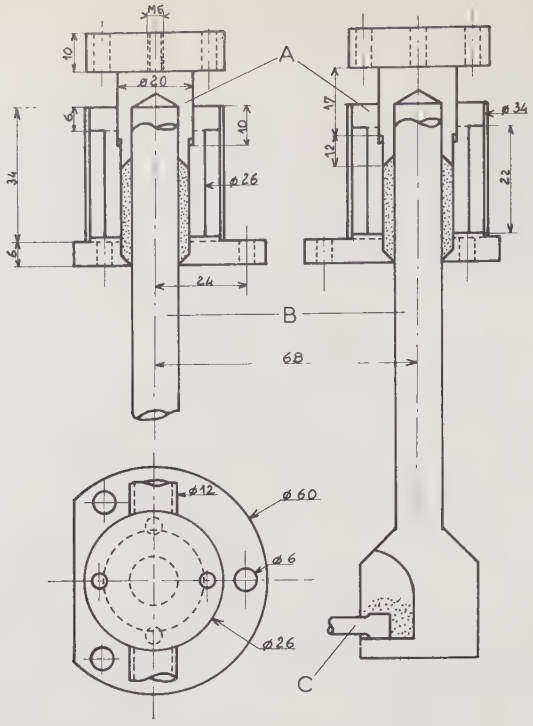


Fig. IV : Montage des mâchoires de graphite

A : Presse-étoupe
B : Mâchoires
C : Echantillon

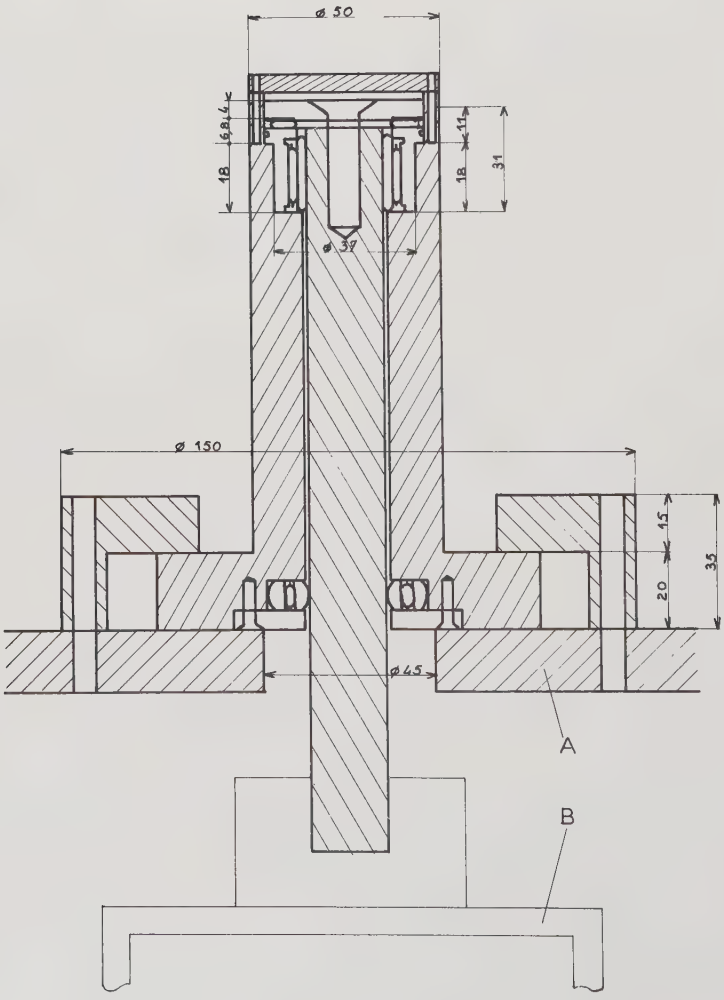


Fig. V : Système de suspension

A : Plateau de la potence
B : Cloche supérieure du four

* Positionnement - Réglages

Lors de l'enregistrement d'un spectre de diffraction, la cellule dont l'échantillon est solidaire doit tourner d'un angle θ lorsque le compteur à rayons X balaye un angle 2θ.

D'autre part, l'ensemble du dispositif étant relativement lourd, il était impensable de faire reposer le tout sur la platine goniométrique.

L'enceinte chauffante est surmontée d'une cloche (H, fig. I) qui doit assurer le mouvement de rotation de la cellule ; elle est fixée à une potence au moyen du système de suspension décrit sur la figure V.

La potence peut elle-même coulisser le long d'un pied vertical (fig. II) entre trois positions particulières :

. En position basse, la partie mobile repose sur un butoir de hauteur réglable afin d'ajuster convenablement le niveau de la cellule par rapport au faisceau de rayons X sans que le four repose sur le goniomètre.

Le seul contact entre la cellule et le diffractomètre est alors l'ergot d'entraînement disposé sur la circonférence de la cloche inférieure et qui vient s'emboîter dans une fourche solidaire du mouvement θ du goniomètre.

. La position médiane a été choisie pour faciliter les différentes manipulations de mise en place de l'échantillon dans la cellule.

. Le diffractomètre est complètement libéré quand la potence occupe la position haute permettant ainsi une autre utilisation du spectromètre.

De plus, ce système de suspension (fig. V) est muni des différents dispositifs de réglage :

- un ensemble de vis est utilisé pour régler la position et l'orientation de l'axe de rotation des roulements par rapport à celui du goniomètre.

- deux tiges filetées (une seule est visible en N, fig. I) vissées sur le plateau supérieur de la cellule (P, fig. I) s'appuient, par l'intermédiaire d'un contre-écrou, sur la cloche de suspension (H, fig. I) procurant ainsi un réglage de la position du "plan O", (c'est-à-dire du plan de l'échantillon) par rapport à l'axe de rotation.

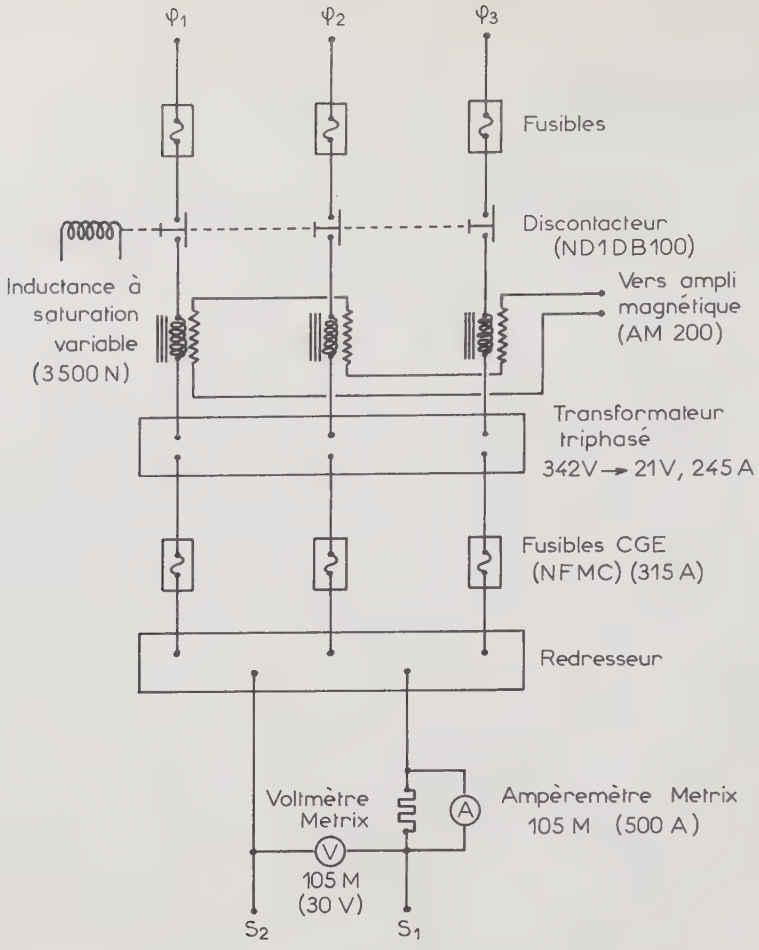


Fig. VI : Circuit haute puissance de l'alimentation électrique.

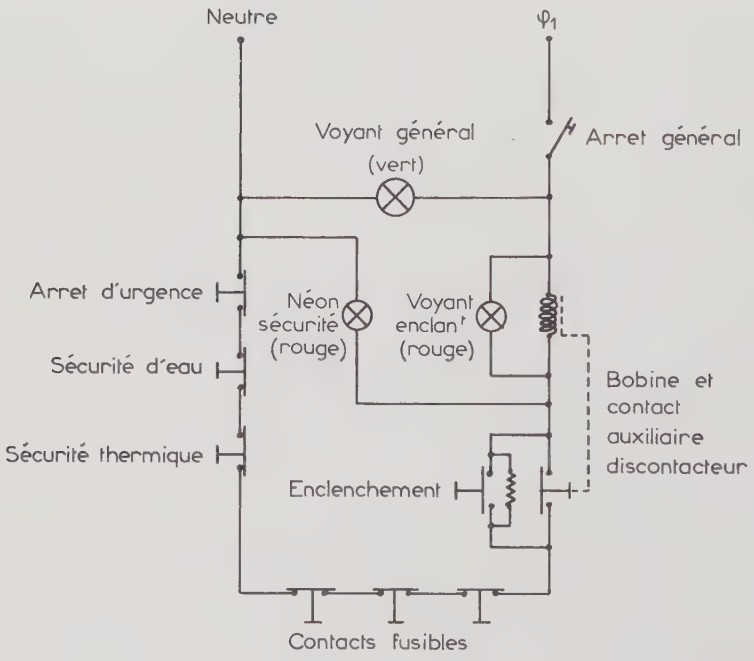


Fig. VII : Circuit de sécurité et de mise en service.

* Mesure et stabilisation de la température.

Un balancier fixé sur le système de suspension soutient un pyromètre optique infrarouge visant, par la fenêtre de silice, la face de l'échantillon irradiée par les rayons X.

Ce balancier est solidaire de la cellule de sorte que l'axe suivant lequel est mesurée la température est toujours perpendiculaire au plan de diffraction de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement du pyromètre est basé sur la mesure, au moyen d'une cellule photoélectrique, de l'intensité du rayonnement infrarouge émis par le produit chauffé.

Le flux lumineux envoyé par l'échantillon est "haché" à l'aide d'un secteur tournant pour faciliter le traitement électronique du signal engendré par la cellule.

Les signaux rectangulaires ainsi produits sont amplifiés, démodulés et la variation de crête de ces créneaux est transformée en courant qui est envoyé sur un milliampèremètre gradué en °C.

L'intensité mesurée est préalablement corrigée du facteur d'émission thermique de l'échantillon au moyen d'un potentiomètre.

Nous avons signalé que le résistor, chauffé par effet Joule était traversé par un courant électrique important.

Nous avons donc réalisé une alimentation pouvant fournir une puissance de 6 KW (20 V, 300 A).

Le principe en est simple (fig. VI) ; les trois phases du secteur sont envoyées dans des inductances à saturation variable (3500 N) placées en série avec les enroulements primaires d'un transformateur triphasé.

Ces inductances sont commandées par un amplificateur magnétique (AM 200) pour faire varier la puissance aux enroulements secondaires du transformateur de 2 % à 97 % de la puissance totale prélevée sur le secteur.

Le transformateur est destiné à convertir les 342 V de chaque phase en 21 V, 245 A.

La sortie des enroulements secondaires est envoyée à travers des fusibles (300 A), sur un montage redresseur susceptible de fournir une tension de 20 V sous 300 A.

Cet ensemble "haute puissance" est mis en service par l'intermédiaire d'un discontacteur commandé par un circuit de sécurité composé, entre une phase et le neutre, de la façon suivante (fig. VII) :

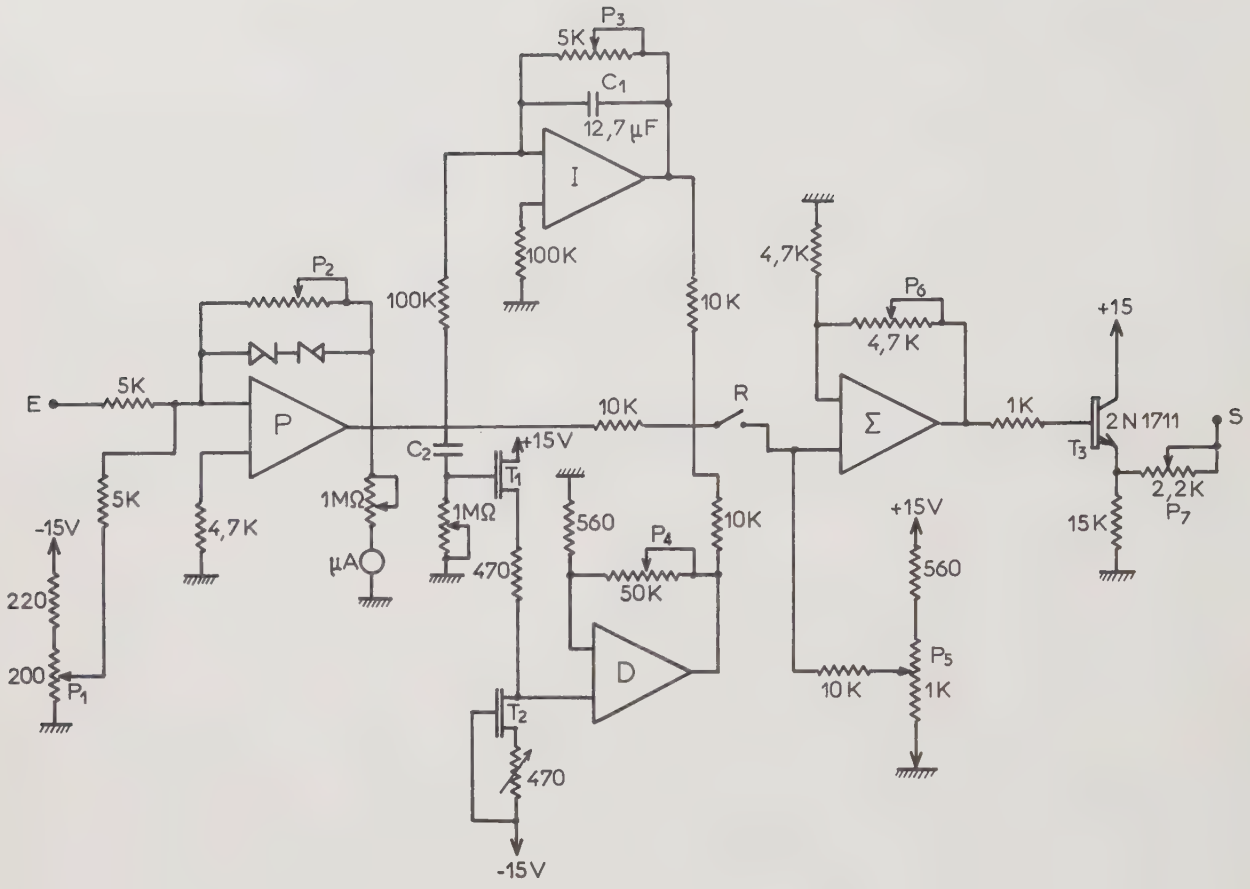


Fig. VIII : Etage d'asservissement pour la régulation de température

E : Entrée du pyromètre
S : Sortie vers l'amplificateur magnétique
P : Etage proportionnel
I : Etage intégrateur
D : Etage différentiel
$\sum$: Amplificateur de sortie

Un poussoir "Enclenchement" met ce circuit sous tension : la bobine du discontacteur est ainsi excitée et assure la mise en service du circuit "haute puissance" ainsi que la fermeture d'un contact auxiliaire maintenu tant que ce circuit de commande est sous tension. On trouve en série les différents contacts de sécurité (sécurité thermique, pressostat contrôlant la circulation de refroidissement de la cellule thermique, fusibles du circuit haute puissance) qui couperont l'ensemble en cas d'incident, ainsi que le "bouton poussoir" d'arrêt ("ARRET D'URGENCE").

Une troisième partie de l'alimentation est l'ensemble de commande des selfs à saturation variable, ou plus exactement de l'amplificateur magnétique : on explore entièrement le domaine de fonctionnement des selfs en envoyant un courant de 0 à 5 mA sur l'entrée de l'amplificateur.

Une étude de cinétique n'ayant de sens que si la température de l'échantillon est rigoureusement constante, il faut prévoir un étage d'asservissement susceptible de piloter convenablement l'amplificateur magnétique en fonction de la réponse du pyromètre. De plus, ces travaux nécessitent une définition précise du "temps 0", instant auquel débute l'évolution du matériau. L'échantillon doit donc être susceptible d'atteindre la température de l'isotherme le plus rapidement possible pour y rester tout au long de la manipulation.

Nous avons réalisé un montage d'électronique qui assure une montée rapide de la température de l'échantillon, sans rebondissement ou oscillation autour de la valeur choisie, ainsi qu'une bonne stabilité au cours de la série d'enregistrements.

L'évaluation des fonctions de transfert (39) relatives à chaque élément de l'ensemble de chauffage fait apparaître que le mode d'asservissement qui assurera le meilleur fonctionnement est une régulation du type "P.I.D.", c'est-à-dire que le signal de commande de l'amplificateur magnétique doit être proportionnel à la somme des trois termes :

- l'écart entre la mesure et la valeur désirée (ε)
- l'intégrale sur le temps de cet écart ($\int \varepsilon \, dt$)
- la dérivée par rapport au temps de cet écart ($\frac{d\varepsilon}{dt}$)

Le montage présenté sur la figure VIII est chargé de réaliser ces fonctions au moyen d'amplificateurs opérationnels.

Tous les potentiomètres d'ajustage sont présentés sur la face avant de l'alimentation et un réglage minutieux de leurs différentes valeurs nous a permis de porter la température d'un échantillon de 20°C à 3000°C en environ 12 secondes tout en assurant, par la suite une variation inférieure à ± 5°C.

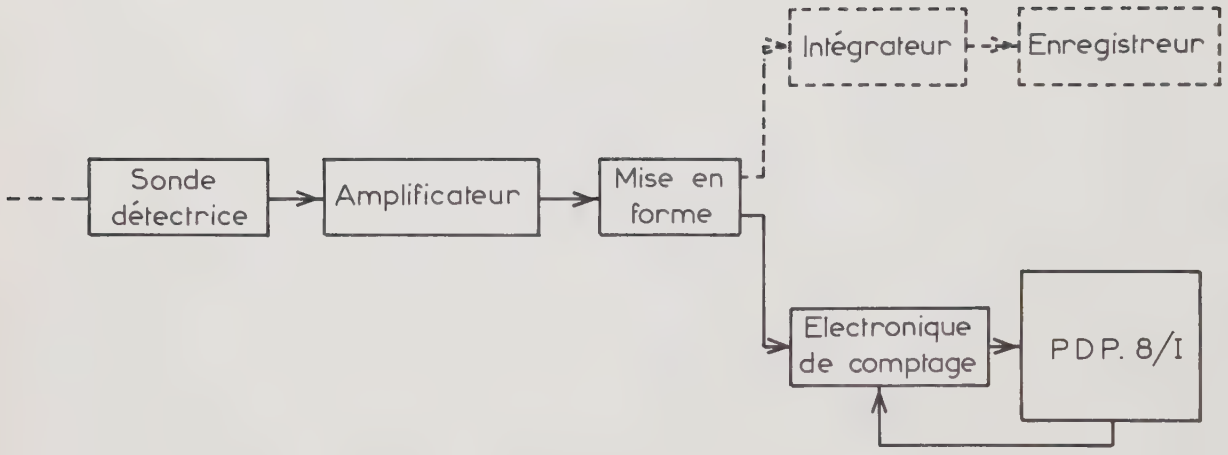


Fig. IX : Synoptique de mesure diffractométrique
(--- Dispositif classique)

B - COUPLAGE DIFFRACTOMETRE-ORDINATEUR

1°) Présentation du problème

Les phénomènes que nous voulons mettre en évidence au cours de cette étude imposent une très bonne précision des mesures : le processus d'évolution par étapes,par exemple, se manifeste par des discontinuités de très faible amplitude,et l'incertitude sur le paramètre utilisé pour suivre la cinétique doit être inférieure à l'amplitude de ces paliers.

Une telle précision ne peut être obtenue en diffractométrie de RX qu'au prix d'un enregistrement très lent du pic de diffraction ; on utilise bien souvent une vitesse de rotation du goniomètre de 1/20 de degré (en 2 θ) par minute.

Cette méthode de mesure est inutilisable pour suivre l'évolution relativement rapide de matériaux carbonés portés à très haute température.

Nous avons donc étudié et mis au point une nouvelle technique d'enregistrement en couplant le diffractomètre à un ordinateur Digital PDP 8/I : le remplacement des organes responsables de la lenteur de l'acquisition d'un spectre par le dispositif que nous avons réalisé nous permet de réduire considérablement le temps de mesure, tout en gardant une précision au moins aussi satisfaisante que par la méthode classique d'enregistrement.

Nous allons analyser quel est le rôle, dans un ensemble de diffractométrie habituel, des éléments responsables de la lenteur des mesures, puis nous décrirons le dispositif que nous avons réalisé en comparant les résultats obtenus par les deux méthodes.

2°) Dispositif classique

Le faisceau de rayons X diffracté par l'échantillon est recueilli par un tube détecteur qui est, dans notre cas, un "compteur proportionnel". Ce type de sonde est destiné à fournir un nombre d'électrons proportionnel à l'énergie du photon reçu,de sorte que l'amplitude de la décharge prélevée à la sortie du tube est elle-même proportionnelle à cette énergie.

Le signal fourni par un tel compteur est amplifié puis envoyé sur un discriminateur dont le rôle est de trier, en quelque sorte, les coups reçus pour ne garder que les impulsions d'une certaine intensité (fig. IX). Ces dernières sont alors transformées par un étage de"mise en forme" en signaux rectangulaires de caractéristiques bien déterminées afin de faciliter la suite du traitement électronique.

Les photons arrivent sur la sonde détectrice de manière aléatoire dans le temps ; pour analyser l'intensité du rayonnement diffracté, il faudra "moyenniser" le nombre de coups reçus pendant un certain intervalle de temps.

C'est là le rôle de l'étage intégrateur dont le fonctionnement peut être très schématiquement décrit de la façon suivante :

le principe consiste à charger, au moyen des impulsions fournies par l'étage de mise en forme, un circuit capacitif qui présente des constantes de temps de charge (τ_1) et de décharge (τ_2) très différentes ($\tau_2 >> \tau_1$).

La tension relevée aux bornes de ce dispositif est approximativement proportionnelle au nombre de signaux rectangulaires arrivés pendant un temps τ, résultat d'une combinaison de τ_1 et τ_2 et qu'on appelle "constante de temps" de l'intégrateur.

Ce dernier signal est envoyé sur un enregistreur qui trace le pic de diffraction.

Plus la constante de temps τ est élevée, plus l'effet des fluctuations du nombre de photons détectés est atténué sur l'enregistrement de la raie.

Il faut cependant qu'à chaque instant l'amplitude mesurée sur l'enregistreur corresponde à l'intensité du rayonnement X détectée en un point précis du trajet du goniomètre qui, lui, se déplace continuellement. De ce fait, on conçoit aisément que le meilleur enregistrement soit obtenu grâce à un compromis entre la vitesse de rotation du goniomètre et le choix de la constante de temps, suivant le type de mesure désiré.

L'identification des différentes raies de diffraction d'une substance cristalline nécessite un balayage rapide en raison de l'importance du domaine angulaire exploré, et la constante de temps revêt alors un rôle secondaire.

Par contre, lorsque l'étude consiste, comme dans notre cas, à déterminer la position d'un pic particulier, il est courant d'utiliser une vitesse de rotation très faible (1/10 ou 1/20 degré par minute, 2 θ) associée à une valeur de τ importante : la raie enregistrée est alors assez large et d'un tracé suffisamment régulier pour faciliter l'évaluation de la position du maximum.

Il est alors difficile d'utiliser une vitesse de rotation plus importante car la plus petite constante de temps qu'on puisse afficher impose une certaine "inertie" de l'enregistrement, ce qui a pour effet de décaler le tracé de la raie par rapport à la position instantanée du goniomètre.

L'organe responsable de la lenteur des enregistrements est donc essentiellement l'étage intégrateur ; pour améliorer la vitesse d'acquisition sans perdre la précision obtenue par un balayage lent, il fallait remplacer ce dispositif par un système de mesure sans inertie : c'est ce que nous avons réalisé en couplant le diffractomètre à un ordinateur PDP 8/I.

3°) Connexion diffractomètre-ordinateur

a) Principe

Les signaux fournis par le diffractomètre sont prélevés au niveau de l'étage de mise en forme, juste avant l'intégrateur (fig. IX).

Ces impulsions dont la fréquence moyenne est proportionnelle à l'intensité du faisceau diffracté sont envoyées sur un ensemble électronique de comptage couplé à l'ordinateur.

Le principe de la mesure est alors relativement simple : on va compter le nombre d'impulsions émises pendant un temps "t" correspondant à un déplacement du goniomètre peu important (de l'ordre du 1/100 de degré 2 θ).

On pourra ainsi affecter le nombre de coups comptés pendant "t" à la position moyenne occupée par le goniomètre pendant cet intervalle de temps.

En répétant successivement ces opérations de comptage, on obtiendra une série de points dont l'ordonnée est proportionnelle à l'intensité du faisceau diffracté pour chaque position du goniomètre.

L'enregistrement est dynamique puisque la mesure s'effectue pendant le déplacement du tube détecteur (à l'inverse des techniques classiques de pas à pas) et le choix du temps de comptage "t" permet d'affecter à chaque point une "incertitude angulaire" aussi faible que possible, le temps écoulé entre deux opérations de comptage étant négligeable.

Par la suite, un programme de lissage permet d'améliorer la régularité du tracé du pic de diffraction.

Nous allons voir maintenant les détails de réalisation du dispositif de comptage couplé à l'ordinateur.

b) Interface

L'ordinateur dont nous disposons est un appareil Digital PDP 8/I. Il est doté d'un "Laboratory Peripheral AX.08" qui est muni d'entrées et de sorties impulsionnelles, d'entrées analogiques, et d'une série de 8 entrées digitales, cet ensemble assurant le dialogue électronique avec l'extérieur.

L'interface que nous avons réalisé est destiné, de façon générale, à faciliter la connexion des différents appareils de laboratoire à l'AX.08.

Nous décrirons ici la configuration utilisée dans le cas précis du couplage du diffractomètre à rayons X.

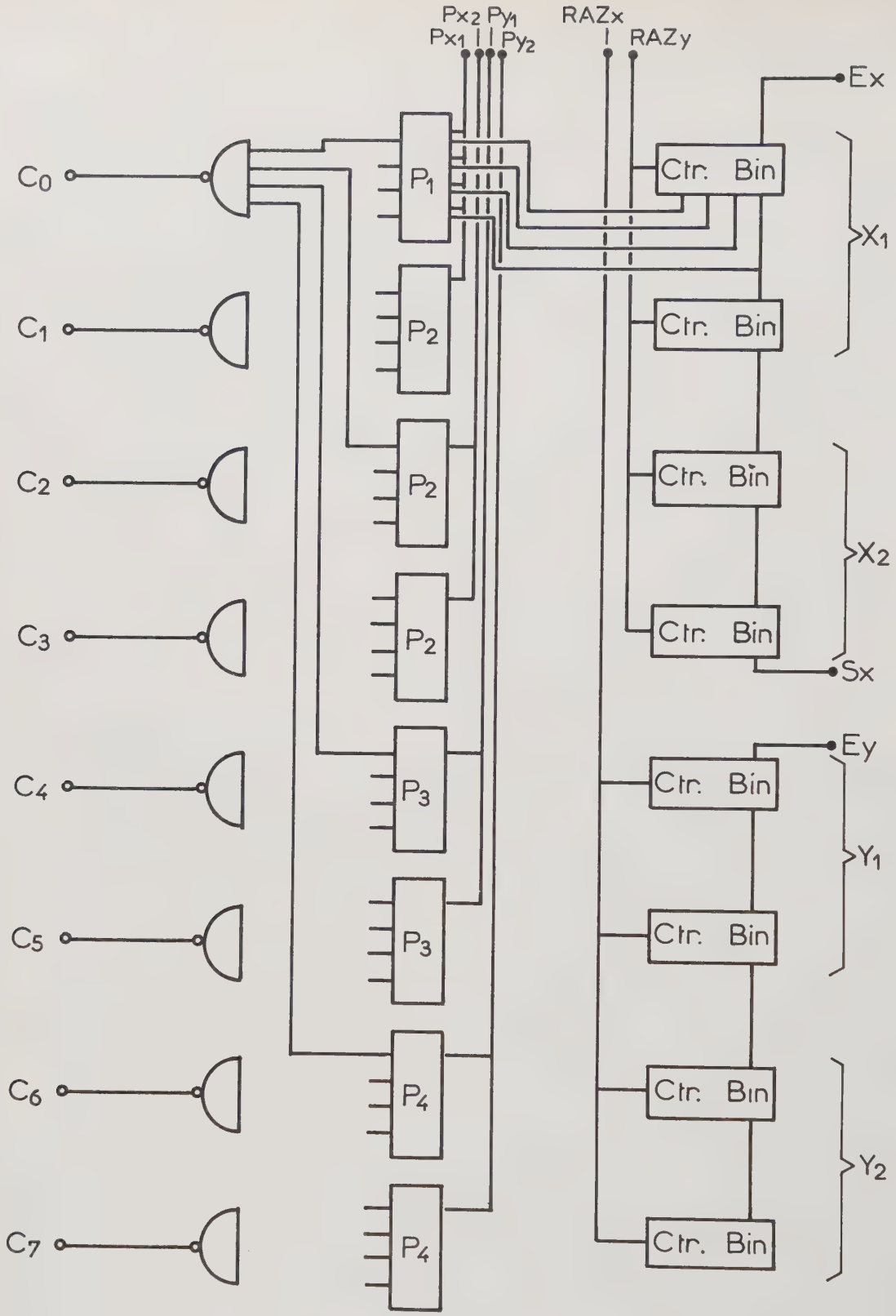


Fig. X : Schéma synoptique de l'étage de comptage.

Ce dispositif peut être alors décomposé en deux fonctions principales :

- un groupe de comptage.
- une platine de commande.

* Ensemble de comptage (fig. X).

Cette première partie se compose essentiellement de deux groupes de comptage (X, Y) constitués, chacun, de 4 compteurs binaires disposés en série.

On dispose ainsi de deux registres d'une capacité de 2^{16} soit 65536 unités. Ces deux étages peuvent être eux-mêmes connectés en série de façon à constituer un seul registre de 32 bits. Notons cependant que seul le compteur Y sera utilisé dans le problème qui nous intéresse. X et Y sont tous deux munis d'une entrée acceptant une impulsion de remise à zéro des sorties (R A Z).

L'ordinateur ne présentant que 8 entrées digitales (C_0, ... C_7), il faut aiguiller tour à tour les signaux fournis par X et Y vers ces broches : un système de portes (P_1, P_2, P_3, P_4) commandées par les entrées P_{X_1}, P_{X_2}, P_{Y_1}, P_{Y_2} et associées à un ensemble de fonctions OU assure cette opération ; suivant que l'une de ces quatre bornes sera à l'état 1, on retrouvera sur C_0, ... C_7 les huit bits les moins significatifs de $X(X_1)$ ou les huit plus significatifs (X_2) et ainsi de suite pour Y_1 et Y_2.

Signalons enfin que le transfert des informations entre C_0, ... C_7 et la mémoire sont assurés par le programme d'acquisition.

* Etage de commande.

Cet étage est chargé de fournir, sous le contrôle de l'ordinateur les signaux nécessaires à la réalisation des différentes fonctions de l'ensemble de comptage ; il assure, par exemple :

- l'émission d'impulsions de remise à zéro après chaque cycle de comptage.
- l'établissement des niveaux sur P_{X_1}, P_{X_2}, P_{Y_1}, P_{Y_2} pour piloter la lecture des compteurs.
- la transmission intermittente des impulsions fournies par le diffractomètre afin que ces dernièresne viennent pas perturber l'état des compteurs pendant les phases de transfert.

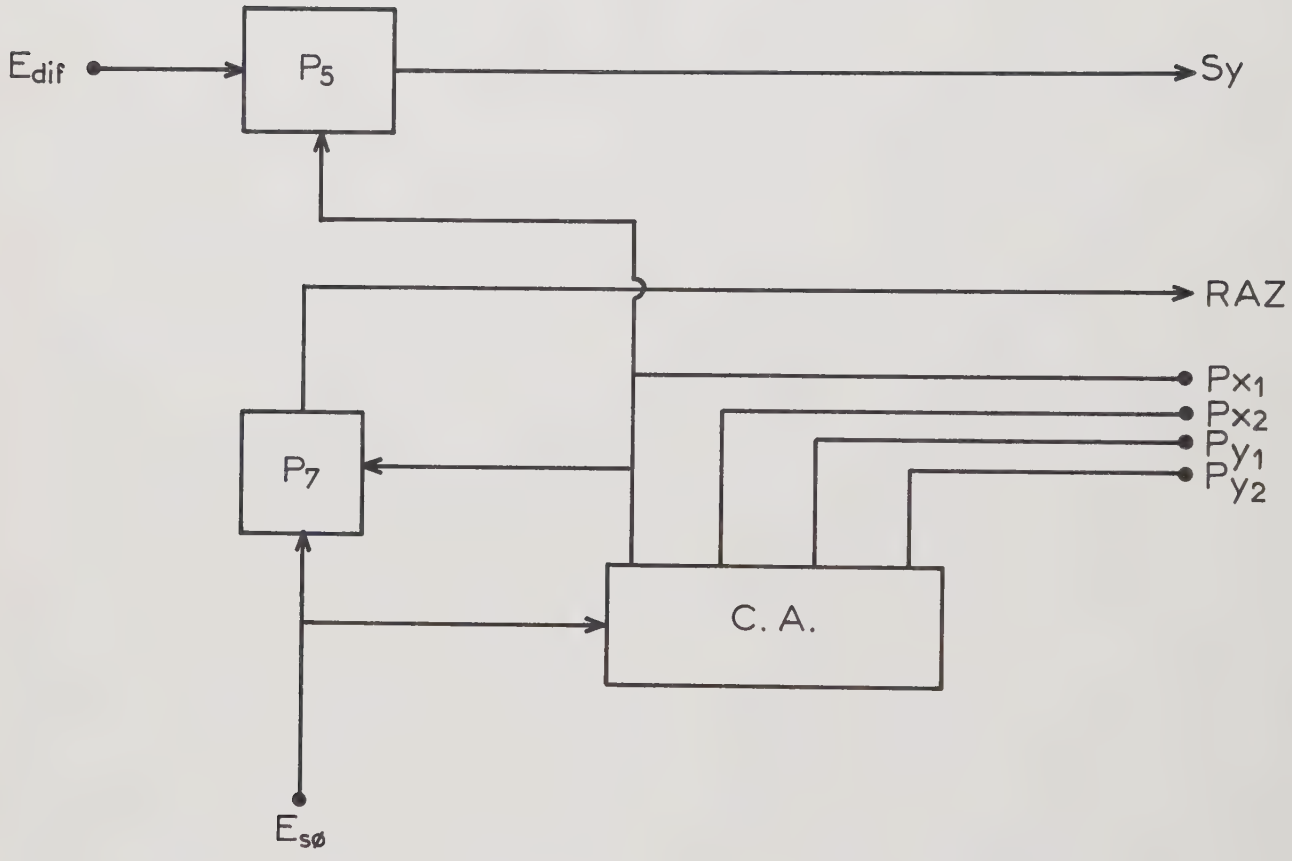


Fig. XI : Schéma synoptique de l'étage de commande.

Examinons maintenant le rôle précis de chacun des éléments présentés sur le schéma synoptique de la figure XI.

L'organe le plus important est le compteur en anneau (C.A.) qui, commandé par des impulsions provenant de l'ordinateur (Sø) sur l'entrée unique (ESø), contrôle les différentes phases d'un cycle de lecture.

A la mise sous tension de l'interface, P_{Y_2} est au niveau 1 et à chaque impulsion Sø, cet état passe successivement sur P_{X_1}, P_{X_2}, P_{Y_1}, P_{Y_2}, etc..

Nous pouvons décomposer un cycle de lecture en quatre phases commandées par quatre impulsions successives $S\phi_1$, $S\phi_2$, $S\phi_3$, $S\phi_4$:

$S\phi_1$ renvoie P_{Y_2} à zéro V et fait passer P_{X_1} à l'état 1 ; cette opération a deux effets :

- la porte P_7 s'ouvre, permettant à l'impulsion $S\phi_1$ d'aboutir à la borne RAZ de remise à zéro des sorties des compteurs Y_1 et Y_2.
- les impulsions provenant du diffractomètre trouvent la porte P_5 ouverte et parviennent jusqu'aux compteurs binaires.

Lorsque l'impulsion suivante ($S\phi_2$) décale le contrôle sur P_{X_2}, P_7 est fermée, donc aucun signal n'arrive sur RAZ ; de même P_5 isole l'étage de comptage.

$S\phi_3$ peut alors faire tourner le compteur en anneau en P_{Y_1} dont le rôle est d'aiguiller les sorties de Y_1 vers les broches C_0, ... C_7, de même que $S\phi_4$ assure la transmission vers l'ordinateur des valeurs fournies par Y_2.

La prochaine impulsion $S\phi_1$ en redonnant le contrôle à P_{X_1} remet les compteurs à zéro et ouvre la porte P_5 : un nouveau cycle de lecture est relancé.

c) Programme d'acquisition

Le contrôle du déroulement des opérations effectuées par l'interface que nous venons de décrire est assuré par l'ordinateur, lui-même asservi au diffractomètre par l'intermédiaire d'un seul signal : le goniomètre émet un "top" à chaque passage du tube détecteur par un angle multiple de 0,2 degré 2 θ ; c'est cette impulsion qui est envoyée vers l'ordinateur (horloge externe) pour commander l'enregistrement.

Le programme d'acquisition demande tout d'abord au manipulateur, par dialogue au télétype, les quelques données nécessaires à son fonctionnement; il s'agit essentiellement :

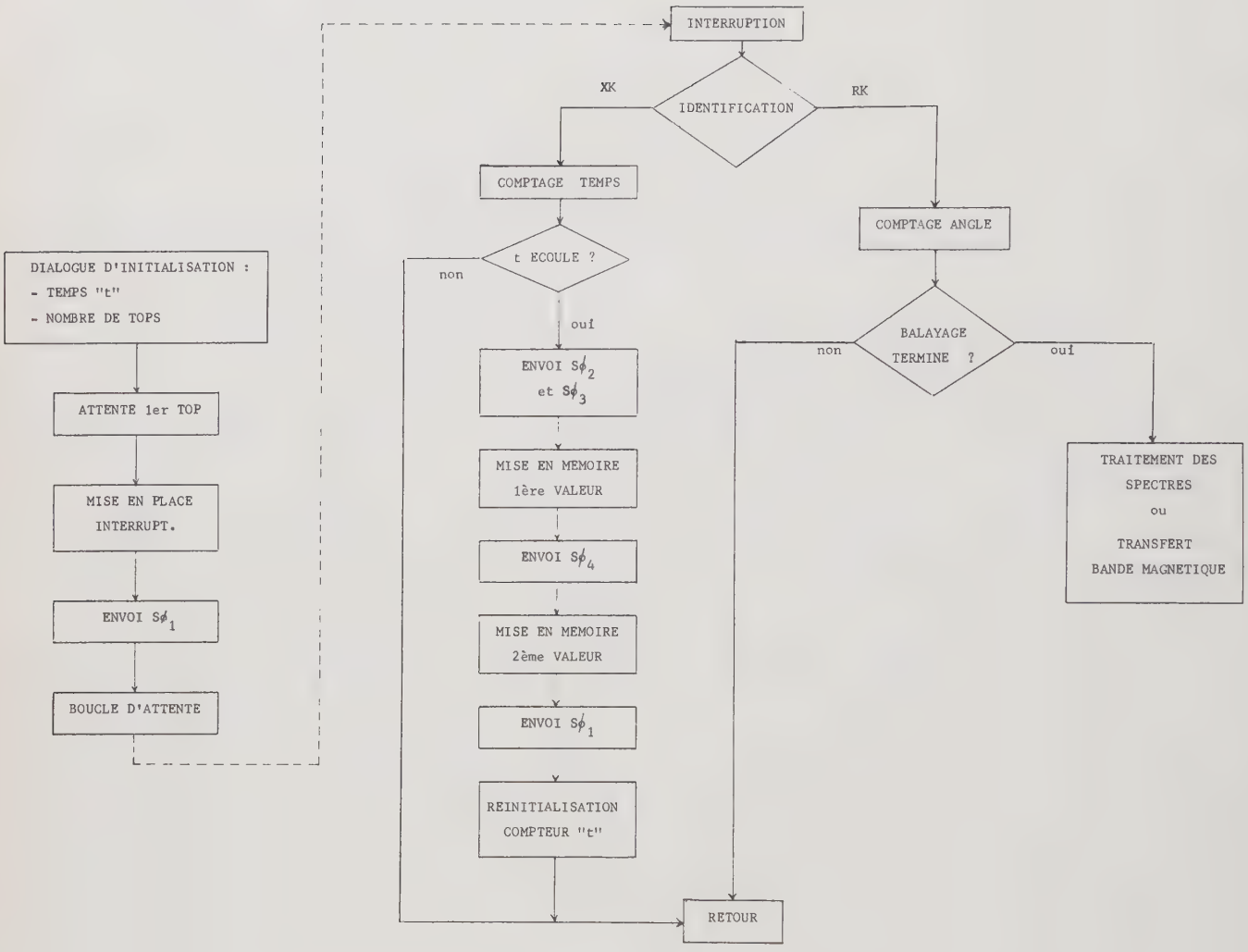


Fig. XII : Organigramme du programme d'acquisition.

- du temps de comptage "t" défini précédemment.

- de l'angle balayé, c'est-à-dire le nombre de "tops" que devra attendre l'ordinateur au cours de l'acquisition.

Le PDP 8 est alors prêt pour démarrer l'enregistrement d'un spectre ; le premier "top" fourni par le diffractomètre et correspondant à l'angle de départ, entraîne la mise en place d'un système de programmation par interruption prioritaire qui fonctionne de la façon suivante :

Chaque fois qu'une impulsion est émise par l'horloge à cristal de l'ordinateur (désignée par XK, période de 100 µs) ou qu'un "top" d'angle arrive sur l'horloge externe (désignée par RK), le programme est interrompu quelle que soit l'opération qu'il est en train d'effectuer.

Après identification du responsable de l'interruption, le contrôle est donné à l'un des deux sous-programmes décrits sur l'organigramme de la figure XII :

. Si un signal de la XK est arrivé, un compteur chargé de mesurer "t" enregistre cette impulsion et en compare le nombre à celui défini par l'opérateur lors du dialogue initial.

Dans le cas d'une réponse positive, on s'adresse à une routine de mise en mémoire des valeurs fournies par les compteurs binaires de l'interface du moyen des impulsions Sϕ, puis à une routine désignée par "RETOUR" chargée de replacer le contrôle à l'endroit où le déroulement du programme avait été interrompu.

Dans le cas contraire, on s'adresse directement à la routine "RETOUR".

. Si c'est un "top" venu du diffractomètre qui a provoqué l'interruption, là encore,un compteur compare la quantité d'impulsions reçues à celle prévue par l'opérateur,et aiguille le contrôle soit à la routine "RETOUR", soit, lorsqu'il reconnaît le dernier "top", aux programmes de traitement des spectres : calculs immédiats quand il s'agit d'enregistrements isolés, transfert sur bande magnétique pour une cinétique.

Un dispositif installé sur le diffractomètre permet d'inverser automatiquement le sens de rotation du goniomètre : c'est pourquoi, lors d'acquisitions successives, dès la fin du transfert sur bandes magnétiques, l'ordinateur attend le prochain "top" d'angle qui marque le début d'une nouvelle acquisition.

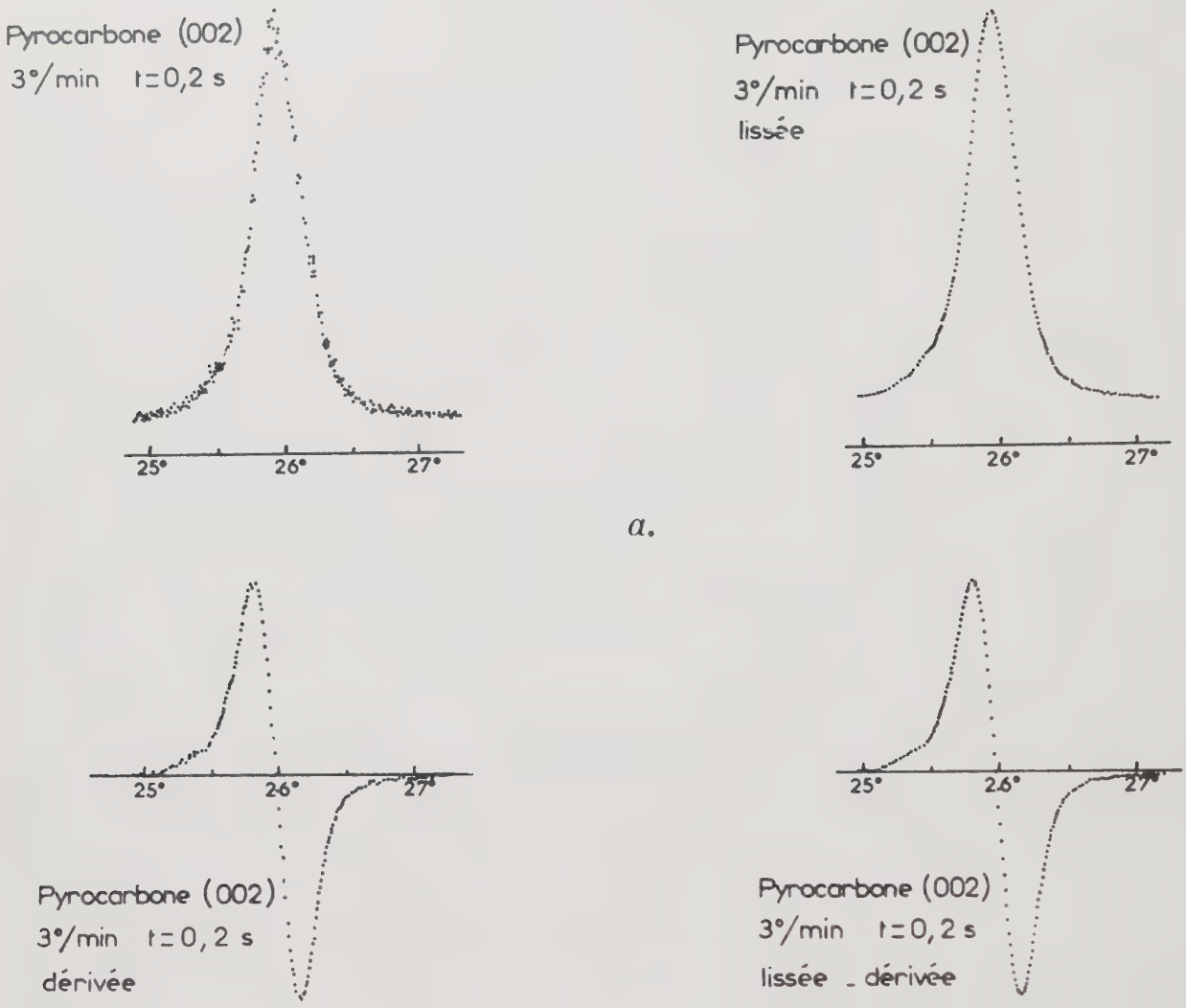


Fig. XIII : Exemple d'enregistrement obtenu à l'aide de l'ordinateur.

d) Programmes de traitement

La mesure qui nous intéresse est la position du pic de diffraction ; nous avons choisi de mesurer l'angle correspondant au maximum de la raie. Les courbes enregistrées point par point présentant un tracé assez irrégulier, on exécute tout d'abord un lissage du spectre.

La technique utilisée a été empruntée à A. SAVITZKY et J.E. GOLAY (40). Elle consiste à faire passer, par un nombre N de points choisi, une courbe du 3ème, 4ème ou 5ème degré par la méthode des moindres carrés (N est impair) et d'en déduire la valeur "lissée" du ((N+1)/2)ème point, soit le "milieu" de la série considérée.

La théorie développée montre que pour obtenir cette valeur, on détermine un tableau de N+1 coefficients que nous appellerons Ci :

$$-\frac{N}{2} < i < \frac{N}{2} + 1$$

qu'il suffit d'appliquer à des séries de N points consécutifs de la façon suivante : l'ordonnée du n^e point de la courbe lissée est donnée par

$$y_n = \frac{\sum_{i=-\frac{N}{2}}^{i=\frac{N}{2}} C_i \, y_{n+i}}{C_{\frac{N}{2}+1}}$$

Pour obtenir la valeur lissée suivante (y_{n+1}), il suffira de décaler d'une valeur la série de points considérée et de recommencer le même calcul.

Les auteurs publient des tables de coefficients de lissage relatifs à des courbes du troisième, quatrième et cinquième degrés pour des séries de N points, $5 < N < 25$.

Moyennant quelques précautions élémentaires (par exemple un choix de N tel que les séries de N points successivement considérées ne présentent pas plus de deux points d'inflexion), cette technique fournit des résultats satisfaisants.

Dans notre cas, les meilleurs résultats ont été obtenus en lissant en 25 points les spectres enregistrés (a, fig. XIII).

Pour obtenir la position du maximum de cette raie, on évalue l'abscisse du point d'ordonnée nulle de la courbe dérivée du spectre.

Raie n°	Position après Lissage 25 points Dérivée 25 points (degré 2θ)	Position après Dérivée 25 points (degré 2θ)	Intensité (unités arbitraires)
1	25.993	25.993	488.70
2	25.995	25.991	500.39
3	25.999	25.991	498.54
4	25.997	25.996	501.90
5	25.998	25.998	501.80
6	25.998	26.001	512.71
7	25.996	25.992	505.37
8	25.992	25.993	512.83
9	25.993	25.993	504.91
10	25.992	25.992	506.30
11	25.994	25.993	478.76
12	25.997	25.997	509.71
13	25.995	25.996	508.51
14	26.001	25.999	509.14
15	25.993	25.993	503.41
16	25.994	25.992	510.19
17	25.993	25.994	505.13
18	25.995	25.994	514.02

Tableau III

L'opération de dérivation est obtenue suivant la même méthode que la technique de lissage : on obtient la dérivée de la meilleure cubique ou quartique qui passe par des séries successives de N points, toujours au moyen d'un tableau de N+1 coefficients.

Là encore, c'est sur la dérivée en 25 points que le calcul est poursuivi (b, fig. XIII).

Cet ensemble de programmes de traitement des spectres est complété par un calcul d'intensité sous la raie de diffraction par intégration suivant la méthode des trapèzes, évaluation de la position du pic par pointé du milieu de la raie à mi-hauteur, etc., ces programmes n'étant pas utilisés dans l'étude qui nous concerne.

c) Résultats

Nous avons précisé la validité de cette nouvelle méthode, d'une part en comparant des mesures réalisées à l'aide d'un dispositif classique aux résultats obtenus à l'ordinateur sur différentes raies, d'autre part en vérifiant la reproductibilité des valeurs fournies par notre technique au cours d'enregistrements successifs d'une même raie.

De plus, des acquisitions correspondant à un même pic de diffraction pour des puissances décroissantes du tube émetteur de RX nous ont permis de définir l'intensité minimum nécessaire pour que la mesure soit significative.

Nous avons obtenu des positions rigoureusement identiques pour des raies de KBr (relativement fines) et de pyrocarbone (plus larges) à l'aide des deux méthodes :

- enregistrement par diffractomètre classique :

vitesse goniomètre : 1/20 degré (2 θ) par minute.

- mesure à l'ordinateur :

vitesse de rotation 3 degrés (2 θ) par minute ; t = 0,2 seconde .

La position d'une raie 002 relevée sur des enregistrements classiques varie suivant les clichés (et l'expérimentateur) entre 25,97 et 26,01° (2 θ).

Le tableau III reproduit les valeurs fournies par l'ordinateur pour 18 acquisitions successives dans les deux sens de rotation du goniomètre suivant deux modes de calcul : la deuxième colonne correspond à des positions relevées sur des spectres lissés puis dérivés (en 25 points) alors que les pointés représentés dans la troisième colonne ont été obtenus en dérivant directement la courbe non lissée. On trouve dans la quatrième colonne les intensités calculées par intégration de la surface sous les pics (unité arbitraire).

Ces résultats mettent en évidence deux faits principaux :

- la reproductibilité d'une telle technique est parfaitement satisfaisante aussi bien en ce qui concerne des mesures de positions que des évaluations d'intensité.

- l'opération de lissage apparaît comme secondaire, tout au moins pour des pics de diffraction bien définis.

Il est certain que des substances mal cristallisées ne fourniront pas d'aussi bons résultats.

En ce qui concerne l'intensité minimum nécessaire à l'obtention d'une mesure significative, nous avons pu calculer de manière reproductible, la position d'une raie (200) de KBr dont le maximum n'était défini que par 50 coups environ.

La nouvelle technique que nous avons mise au point nous permet donc de réduire le temps d'enregistrement d'un spectre dans un rapport considérable, sans rien perdre ni en reproductibilité ni en précision.

- Troisième partie -

RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION

A - INTRODUCTION

L'évolution d'un carbone vers le graphite se traduit par une diminution de l'écartement moyen $\overline{d}_{002}$ des plans graphitiques.

Lorsque nous mesurons cette distance réticulaire à la température T, la valeur obtenue est donnée par la relation :

$$\overline{d}_{002\ (T)} = \overline{d}_{002\ (0°)} + \alpha_{(T)}T$$

où α définit le coefficient de dilatation thermique cristallographique :

$$\alpha_{(T)} = a + bT + cT^2 + \ldots$$

Si α ne dépend pas du degré de graphitisation, les courbes représentant l'évolution de $\overline{d}_{002}$ en fonction du temps pour différentes températures de traitement sont comparables par simple translation le long de l'axe des ordonnées.

Mais a priori, il ne semble pas évident que la modification de structure qui accompagne la graphitisation n'ait aucune influence sur le coefficient de dilatation thermique ; les interactions atomiques qui régissent ce phénomène peuvent dépendre du degré d'ordre caractérisant le réseau cristallin dont les défauts s'éliminent progressivement sous l'effet du traitement thermique.

Une étude bibliographique se rapportant à ce sujet (41 - 57) fait apparaître deux points principaux :

. Il existe peu de théories qui rendent compte de ce phénomène et celles qui ont été développées concernent surtout des structures parfaitement cristallisées (graphites naturels ou cokes traités à très haute température).

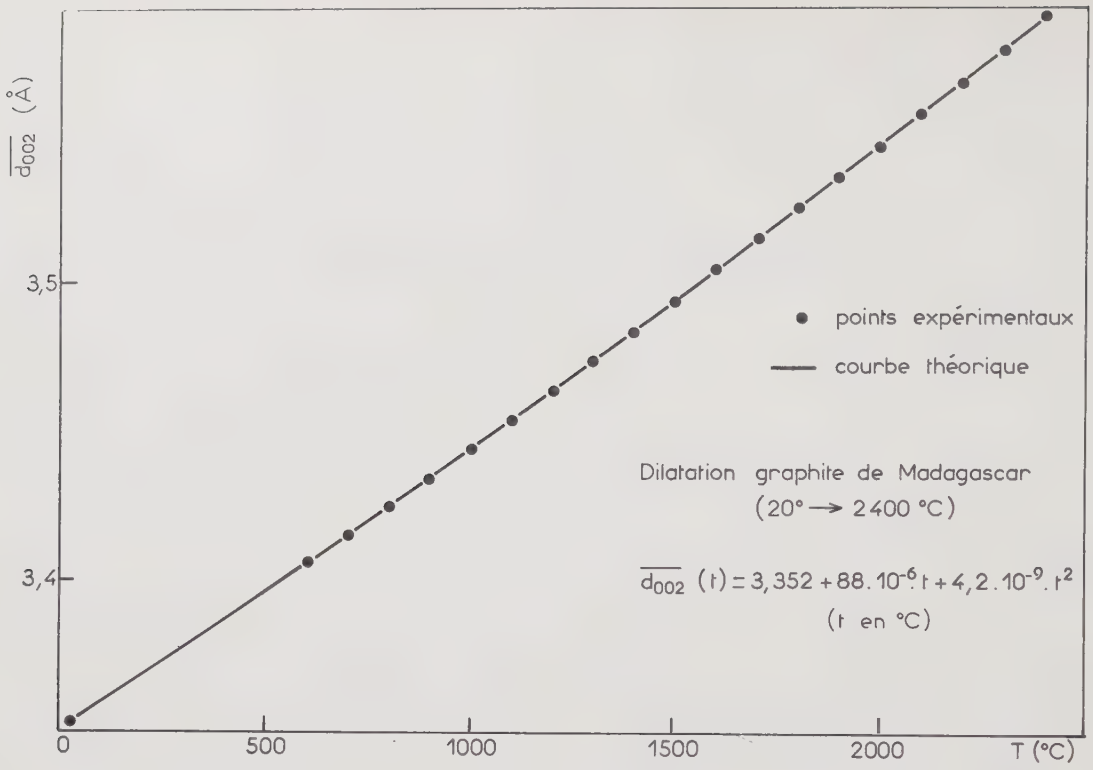


Fig. XIV : Variations thermiques de $\overline{d}_{002}$ - Graphite naturel (Madagascar).

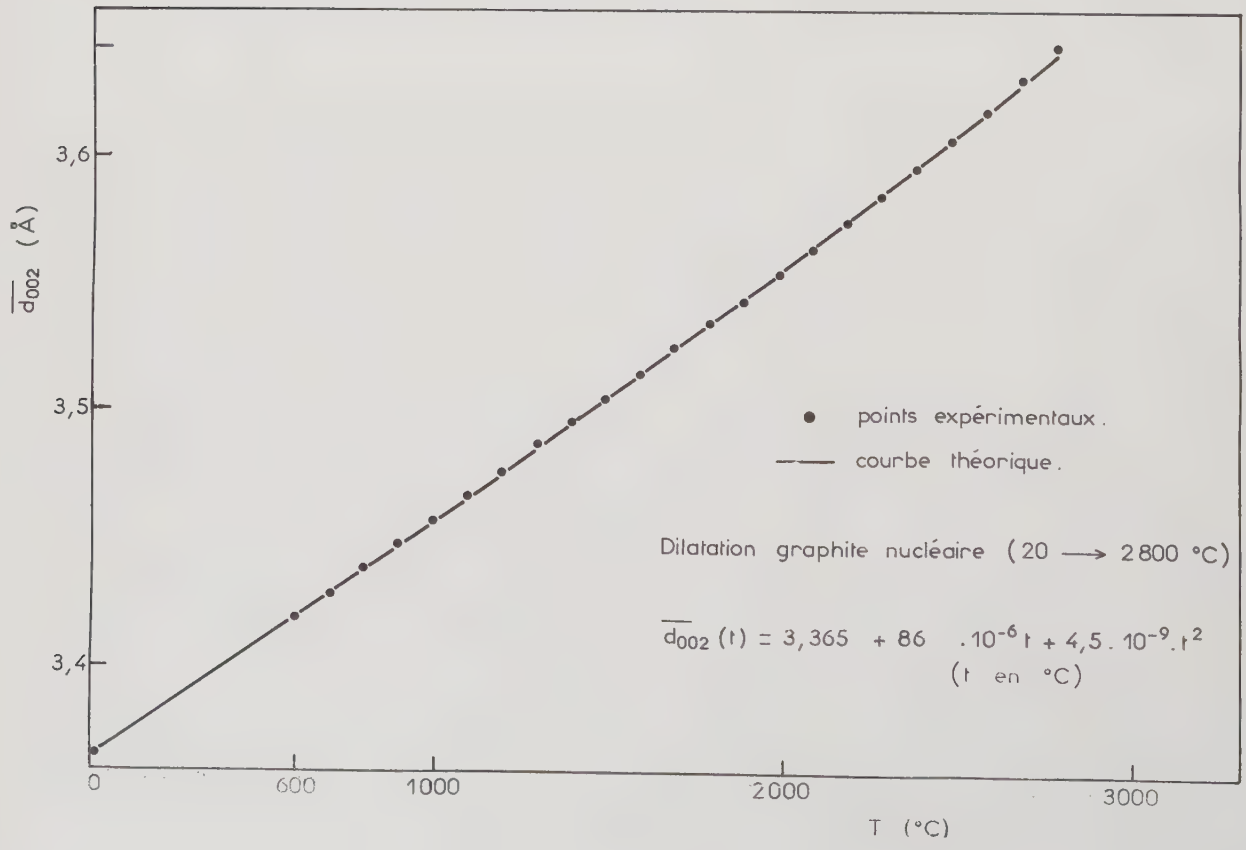


Fig. XV : Variations thermiques de $\overline{d}_{002}$ - Graphite artificiel (nucléaire).

. S'il semble admis que le coefficient de dilatation thermique varie avec la température comme le prévoit le développement théorique présenté par D.P. RILEY (41),les résultats relatifs au rôle de la structure et du degré d'ordre des produits étudiés semblent contradictoires (44 à 56).

Il nous a donc paru indispensable, comme préliminaire à une étude de cinétique de graphitisation "in situ", de mesurer les variations thermiques de $\overline{d}_{002}$ des matériaux sur lesquels reposent nos travaux.

Après avoir donné les caractéristiques du coke de départ, nous exposerons donc les résultats relatifs aux dilatations thermiques mesurées par diffraction des RX sur des échantillons présentant des degrés de graphitisation différents.

Les résultats expérimentaux concernant la dilatation thermique du graphite, trouvés dans la littérature, sont tous en excellent accord ; aussi avons-nous repris certaines études dans le but de vérifier la validité de notre technique expérimentale et de montrer que notre dispositif rendait accessible des domaines de températures jusque là peu explorés. Cette étude a porté sur deux produits bien organisés :

- une poudre de graphite naturel de Madagascar.
- un bâtonnet de graphite artificiel de qualité nucléaire.

Les figures XIV et XV représentent les variations de $\overline{d}_{002}$ en fonction de la température pour ces deux matériaux.

Les courbes ainsi définies ont été paramétrées sur ordinateur, à l'aide des expressions analytiques suivantes :

$$\overline{d}_{002\ (T)} = 3.352 + 88 \times 10^{-6}\ T + 4.2 \times 10^{-9}\ T^2$$

pour le graphite de Madagascar,

$$\overline{d}_{002\ (T)} = 3.365 + 86 \times 10^{-6}\ T + 4.5 \times 10^{-9}\ T^2$$

pour le graphite nucléaire*.

((T) en degrés Celcius).

---

* Dans cette relation, seules doivent être prises en considération les valeurs des coefficients de dilatation thermique. La valeur de d_{002} à 0°C est surévaluée du fait de l'absorption des rayons X par la plaquette de graphite. Une mesure effectuée sur un échantillon très mince conduit à une valeur de d_{002} en bon accord avec la valeur caractérisant le graphite de Madagascar où le monocristal de graphite (d_{002} = 3.354 Å). Cette difficulté n'apparait pratiquement plus lorsqu'on étudie le graphite de Madagascar.

Ces équations sont en parfait accord avec les expressions trouvées dans la littérature et qui avaient été étudiées à partir des résultats expérimentaux acquis à des températures inférieures à 850°C (44).

. Remarque sur la mesure de la température

Nous avons signalé précédemment que la mesure de température était réalisée par pyrométrie optique.

Cette technique présente l'avantage de fournir la température de la surface même de l'échantillon irradiée par les rayons X ; mais cette valeur dépend du pouvoir émissif du corps chauffé et de l'absorption du rayonnement le long du trajet échantillon-pyromètre.

La densité spectrale d'énergie du rayonnement émis par le corps noir se répartit suivant les différentes longueurs d'onde selon la formule de PLANCK.

$$\rho_\lambda = C_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1}$$

où λ est la longueur d'onde,

T, la température du corps noir,

$\rho\lambda d\lambda$, la densité d'énergie rayonnée, sous forme de radiations comprises dans l'intervalle λ et $\lambda + d\lambda$.

C_1 et C_2 sont deux constantes : $C_1 = 8 \pi c h$; $C_2 = \frac{hc}{k}$

Dans notre cas, les divers produits carbonés étudiés émettent une énergie rayonnée qui diffère de celle du corps noir suivant un facteur ε_e (coefficient d'émission). De plus, la fenêtre de silice par laquelle s'effectue la visée de l'échantillon absorbe les radiations émises par le corps chauffé dans une proportion ε_s.

Soit : $\varepsilon = \varepsilon_e \times \varepsilon_s$ le coefficient d'émission apparent pour notre type d'appareillage.

Si les matériaux considérés étaient assimilables au corps noir, le rayonnement correspondant à une température réelle T_r serait donné par :

$$R_r = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} C_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T_r}} - 1} d\lambda$$

λ_1 et λ_2 définissent le domaine spectral de mesure (ici, de 1 à 3μ). En fait, le pyromètre reçoit un rayonnement :

$$R_a = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} C_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T_a}} - 1} d\lambda$$

T_a étant la température apparente de l'échantillon mesurée par le pyromètre.
R_a et R_r sont liés par la relation

$$R_a = \varepsilon R_r$$

On peut donc, en égalant les deux intégrales :

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon C_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T_r}} - 1} d_\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T_a}} - 1} d\lambda$$

retrouver, à partir de T_a, la température effective de l'échantillon T_r.

La figure XVI représente les écarts entre T_r et T_a en fonction de la température mesurée, pour différentes valeurs du coefficient d'émission ε.

D'après la valeur du pouvoir émissif du graphite (59), on peut estimer à 0.95 celui de nos échantillons.

Nous avons d'autre part mesuré, à l'aide d'un spectromètre infrarouge, l'absorption de la fenêtre de silice dans le domaine spectral de mesure (de 1 à 3 μ).

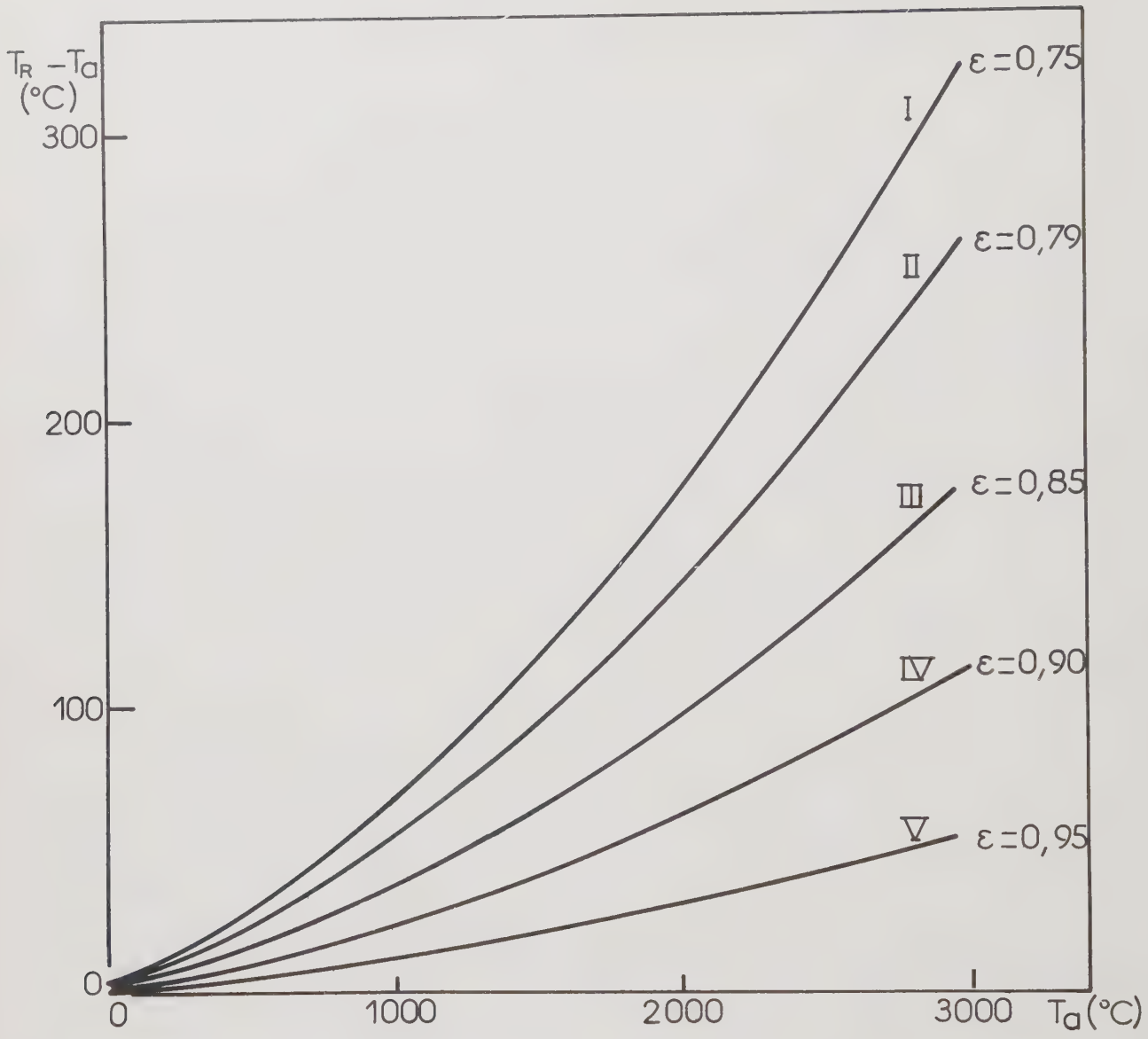


Fig. XVI : Correction sur la mesure de température pour différentes valeurs de ε.

Le coefficient d'absorption moyen évalué à partir de cet enregistrement a pour valeur $\varepsilon_s = 0.84$.

Nous arrivons ainsi à $\varepsilon = 0.95 \times 0.84$

$$\varepsilon = 0.79$$

Les corrections à apporter à la température mesurée correspondraient donc à la courbe II de la figure XVI.

La méthode de calcul utilisée a été vérifiée en retrouvant, pour d'autres longueurs d'onde λ_1 et λ_2 les valeurs fournies par la littérature (58, 59).

Mais l'évaluation des coefficients d'émission et d'absorption n'est absolument pas certaine, principalement en ce qui concerne le pouvoir émissif des produits étudiés. Seule une vérification expérimentale permettrait d'avancer des valeurs exactes. La connaissance des températures absolues ayant moins d'importance que les différences relatives entre H.T.T., nous avons jugé inutile de nous attarder sur ce nouveau problème ; le pyromètre a simplement été réglé de façon approximative. C'est la raison pour laquelle nous ne tiendrons pas compte, en général, des corrections de températures ; nous ne donnerons que les grandeurs mesurées.

B - RESULTATS RELATIFS A UN COKE DE BRAI

Afin de pouvoir comparer nos résultats à une étude précédente, nous avons choisi un matériau carboné ayant déjà fait l'objet de nombreux travaux ; il s'agit d'un coke de brai.

1 - Caractéristiques initiales

Le coke de brai est un produit obtenu par pyrogénation d'un brai de houille à 1100°C. L'échantillon étudié a été sélectionné par le Groupe Français d'Etudes des Carbones (échantillon G.F.E.C. - 1).

Purifié par traitement chimique (ébullition prolongée dans HCl) puis lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve, dégazé sous vide à 750°C, il contient encore quelques impuretés données par analyse spectrographique :

hydrogène	0,42 %
oxygène	0,32 %
azote	1,22 %
soufre	0,46 %
cendres	0,39 %

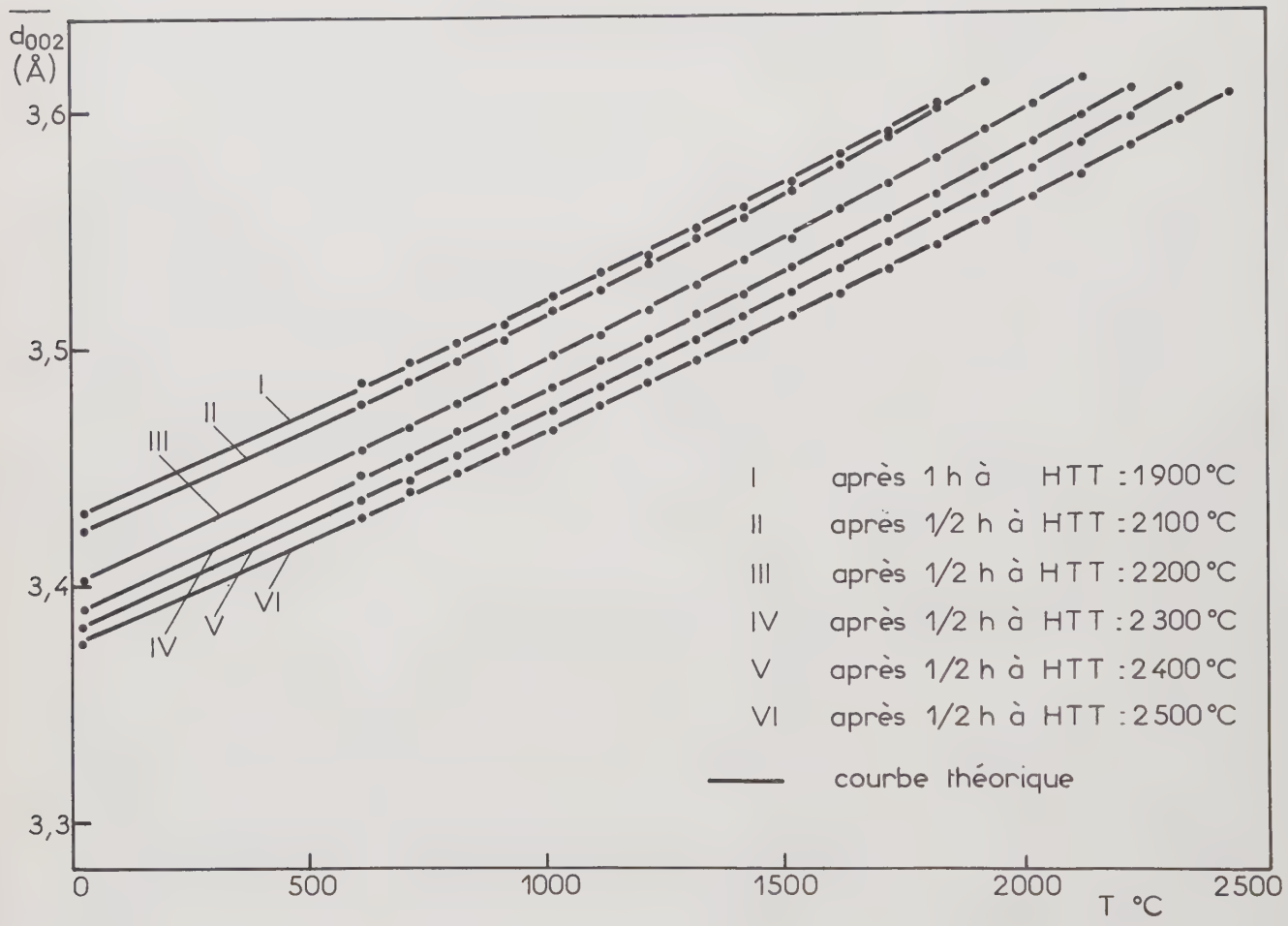


Fig. XVII : Dilatation thermique d'un coke de brai pour différents degrés de graphitisation.

Il présente alors les caractéristiques structurales suivantes :

$$\bar{d}_{002} \simeq 3.44 \text{ Å} \quad \text{soit } \bar{g} \simeq 0$$
$$\bar{L}_a \simeq 20 \text{ Å}$$
$$\bar{L}_c \simeq 15 \text{ Å}$$
$$\bar{\chi} \simeq (-0.88 \pm 0.02) \times 10^{-6} \text{ uem } g^{-1}$$

Afin d'améliorer et d'homogénéiser sa structure cristalline, le coke est porté lentement (1 heure) jusqu'à 1900°C, température à laquelle il est maintenu pendant une heure.

La distance moyenne entre plans graphitiques vaut alors :

$$\bar{d}_{002} \simeq 3.428 \text{ Å} \quad \text{soit} \quad \bar{g} \simeq 0.13$$

2 - Variations thermiques de $\bar{d}_{002}$

Afin de préciser l'influence du degré de graphitisation sur le coefficient de dilatation thermique, nous avons étudié les variations de $\bar{d}_{002}$ en fonction de la température pour un même échantillon traité à différentes températures H.T.T.*.

Nous avons, pour chaque courbe de dilatation thermique, limité la plus haute température de mesure à une valeur inférieure à H.T.T. ; toute évolution de structure du produit au cours d'une même série d'enregistrements est ainsi évitée.

Les résultats sont présentés sur la figure (XVII).

On trouve dans le tableau suivant les conditions expérimentales relatives à chacune des courbes ; nous y avons porté H.T.T., le temps de traitement à H.T.T.,le degré de graphitisation ainsi obtenu et le domaine à l'intérieur duquel on a déterminé la variation de $\bar{d}_{002}$ avec la température.

* Nous rappelons que H.T.T. désigne la plus haute température de traitement à laquelle a été porté un échantillon.

Courbe	H.T.T. (°C)	Temps de traitement (h)	$\bar{g}$	Domaine de température
I	1900	1	0.13	20 à 1800°C
II	2100	0.5	0.20	20 à 2000°C
III	2200	0.5	0.45	20 à 2100°C
IV	2300	0.5	0.59	20 à 2200°C
V	2400	0.5	0.67	20 à 2300°C
VI	2500	0.5	0.74	20 à 2400°C

Les mesures ont été réalisées à l'aide de l'ordinateur : sur chaque palier de température, la raie (002) est enregistrée dans les deux sens de balayage du goniomètre ; la valeur retenue résulte de la moyenne des deux enregistrements.

Les courbes en traits pleins de la figure XVII correspondent aux expressions analytiques suivantes :

Courbe I $d_{002(T)} = 3.428 + 88.5 \times 10^{-6} T + 4.3 \times 10^{-9} T^2$

II $d_{002(T)} = 3.422 + 85 \times 10^{-6} T + 7.3 \times 10^{-9} T^2$

III $d_{002(T)} = 3.401 + 89 \times 10^{-6} T + 5.5 \times 10^{-9} T^2$

IV $d_{002(T)} = 3.389 + 90 \times 10^{-6} T + 4.2 \times 10^{-9} T^2$

V $d_{002(T)} = 3.382 + 87 \times 10^{-6} T + 4.8 \times 10^{-9} T^2$

VI $d_{002(T)} = 3.376 + 85 \times 10^{-6} T + 4.2 \times 10^{-9} T^2$

(T en °C)

Il apparaît, à la lumière de ces résultats, que le coefficient de dilatation thermique du coke de brai n'est pas notablement modifié par une variation du degré de graphitisation.

La valeur moyenne obtenue :

$$\alpha = 87.4 \times 10^{-6} + 5 \times 10^{-9} T$$

est d'ailleurs assez proche de celle du graphite.

3 - Cinétique de graphitisation in situ

Bien que le temps d'acquisition d'un spectre ait été réduit considérablement grâce au couplage diffractomètre - ordinateur, l'enregistrement d'un pic de diffraction X n'est pas une mesure instantanée.

De plus, lorsque l'échantillon atteint la température de l'isotherme choisie, le matériau commence à évoluer et la position de la raie varie continuellement au cours du traitement.

Il est donc impossible d'attribuer, en toute rigueur, un temps précis à chacun des pointés.

Nous avons convenu :

- que l'instant initial de la cinétique (t = 0) serait affecté à la valeur fournie par le premier enregistrement (le goniomètre démarre dès que la température H.T.T. choisie est atteinte).
- que les points définissant l'isotherme seraient placés suivant un pas Δt constant ; Δt est le temps nécessaire au balayage complet du domaine angulaire.

Nous présentons nos résultats sous forme de deux séries d'expériences relatives à des conditions d'enregistrement légèrement différentes.

a) Premier groupe de résultats

Dans un premier temps, nous avons mesuré l'évolution de trois échantillons de coke de brai portés à des températures différentes (HTT = 2040, 2100, 2180°C) dans les conditions suivantes :

- le goniomètre explore un domaine angulaire de 3 degrés (2 θ) autour du maximum de la raie (002). Rappelons qu'un dispositif d'inversion permet de balayer alternativement dans les deux sens de rotation du compteur une plage déterminée.
- La vitesse choisie étant de 1 degré par minute, le temps nécessaire à l'enregistrement de chaque spectre est de l'ordre de 3 minutes.

On trouve dans le tableau suivant les principales caractéristiques des trois cinétiques de graphitisation ainsi obtenues : il y est noté la température de traitement, le pas Δt entre chaque mesure, le temps maximum pendant lequel a été suivie l'évolution,et le nombre de points qui la définissent.

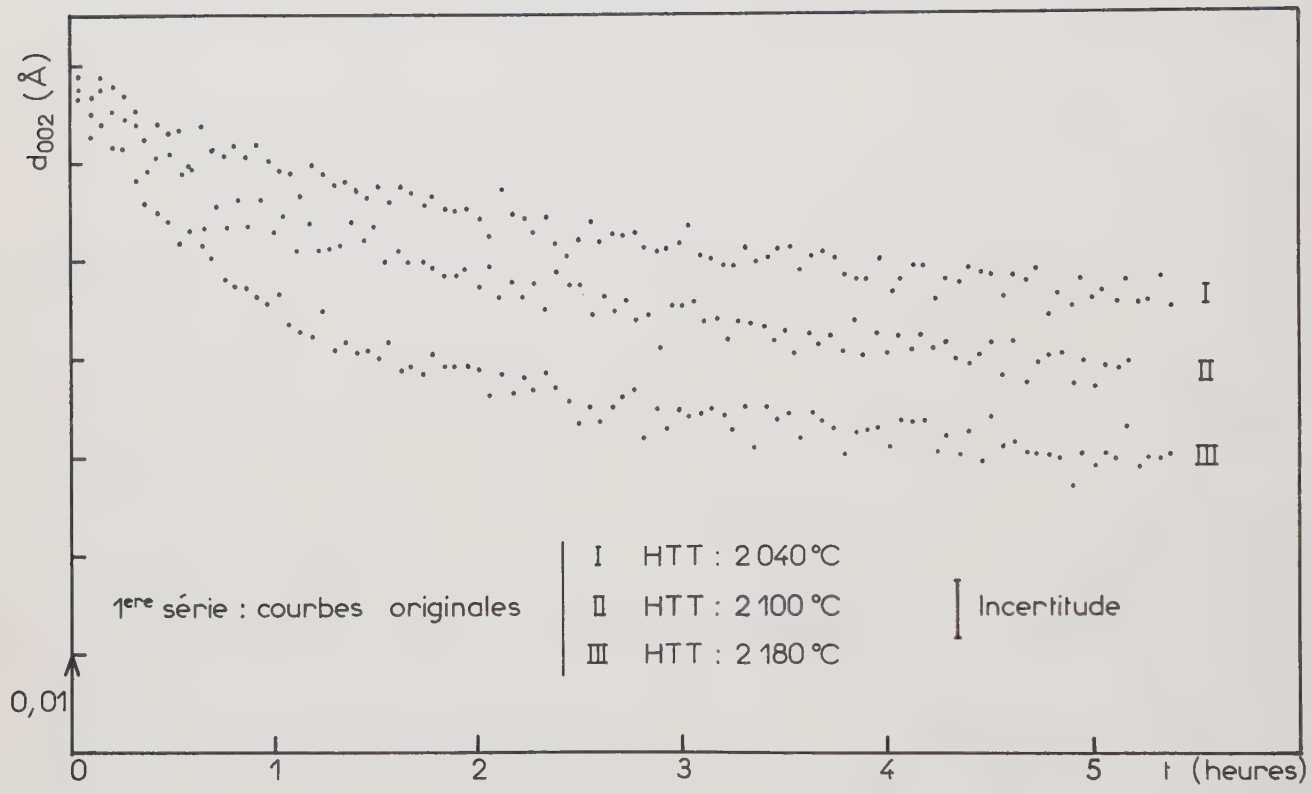


Fig. XVIII ; Cinétiques de graphitisation in situ d'un coke de brai ; 1ère série.

H.T.T.	Δt	t maximum	Nombre de points
2040° C	3 mn 15 s	5 h 25 mn	100
2100° C	3 mn 20 s	5 h 13 mn	94
2180° C	3 mn 15 s	5 h 25 mn	100

Ces courbes sont représentées sur la figure XVIII .

Le paramètre $\bar{g}$, degré de graphitisation qui caractérise le degré d'avancement de la transformation est proportionnel à la variation relative de $\bar{d}_{002}$.

Nous avons montré que la dilatation thermique ne dépendait que de la température ; nous pourrons donc comparer les degrés d'avancement sur les différentes isothermes en considérant simplement les variations relatives de la distance entre plans graphitiques mesurée à haute température.

C'est la raison pour laquelle toutes les courbes présentées sont ramenées à une valeur initiale commune et nous avons simplement indiqué l'échelle utilisée sur l'axe des ordonnées.

L'examen de ce premier groupe de résultats paraît, a priori, fort décevant. Alors que nous espérions une amélioration de la précision des mesures grâce à notre dispositif technique, les points expérimentaux sont fortement dispersés sur un faisceau dont l'allure correspond aux courbes cinétiques de graphitisation habituelles.

Cependant, si on admet que la position du maximum d'une raie de diffraction est obtenue avec une précision de ± 0,01 degré (2 θ) dans les conditions d'enregistrement les plus favorables, le calcul d'erreur classique conduit à une incertitude :

$$\Delta d \simeq d . \Delta\theta \cot g\, \theta$$

Pour $\theta \simeq 12°$:

$$\Delta d \simeq \pm 0{,}003 \text{ Å}$$

Cette estimation est certainement très optimiste, car il faudrait tenir compte des imprécisions supplémentaires apportées par l'utilisation de la cellule thermique, mais qui sont difficiles à évaluer avec précision.

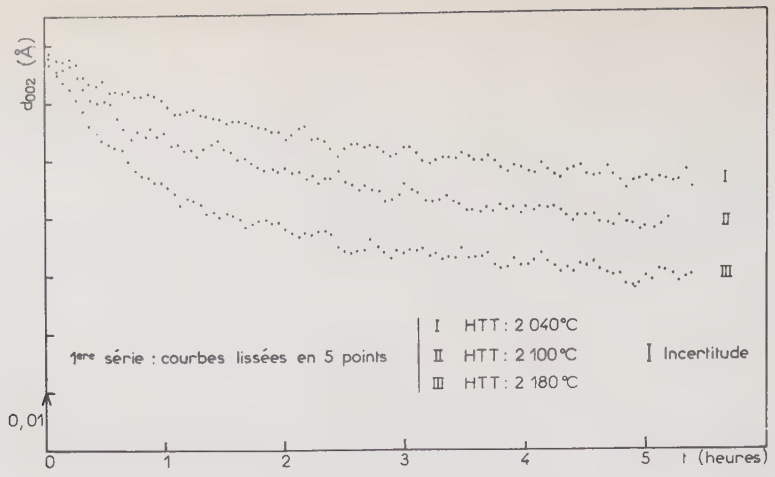


Fig. XIX : Cinétiques de graphitisation in situ d'un coke de brai ; 1ère série (lissées en 5 points).

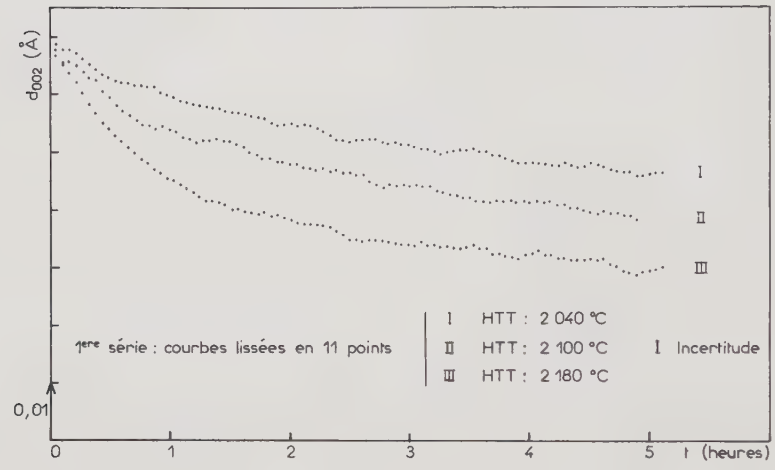


Fig. XX : Cinétiques de graphitisation in situ d'un coke de brai ; 1ère série (lissées en 11 points).

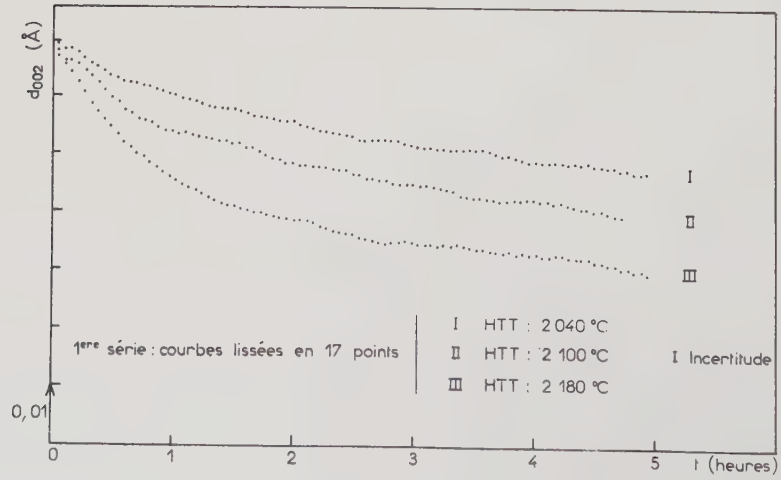


Fig. XXI : Cinétiques de graphitisation in situ d'un coke de brai ; 1ère série (lissées en 17 points).

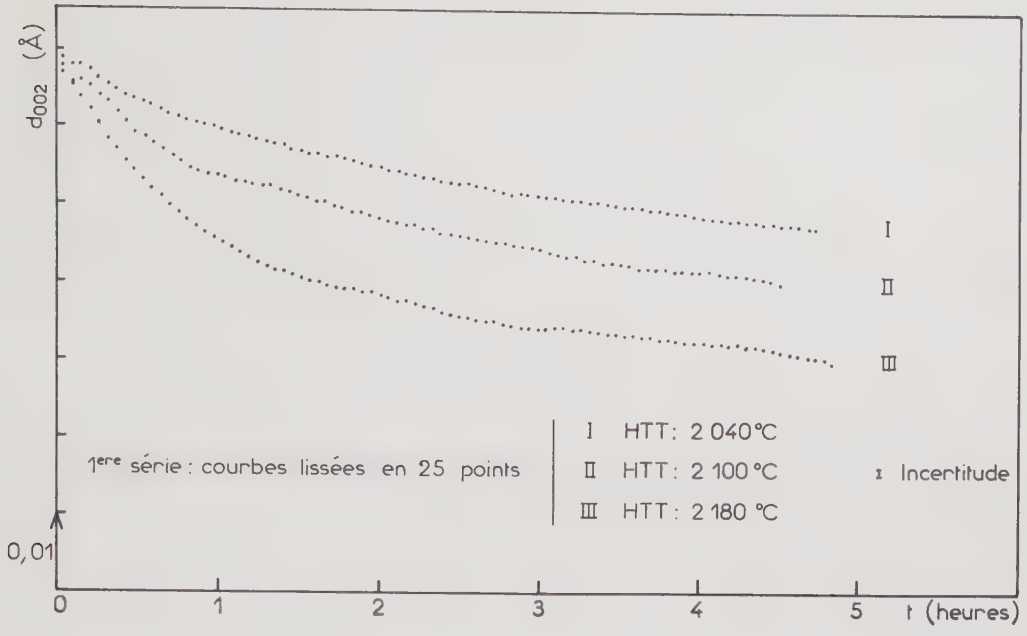


Fig. XXII : Cinétiques de graphitisation in situ d'un coke de brai-; 1ère série (lissées en 25 points).

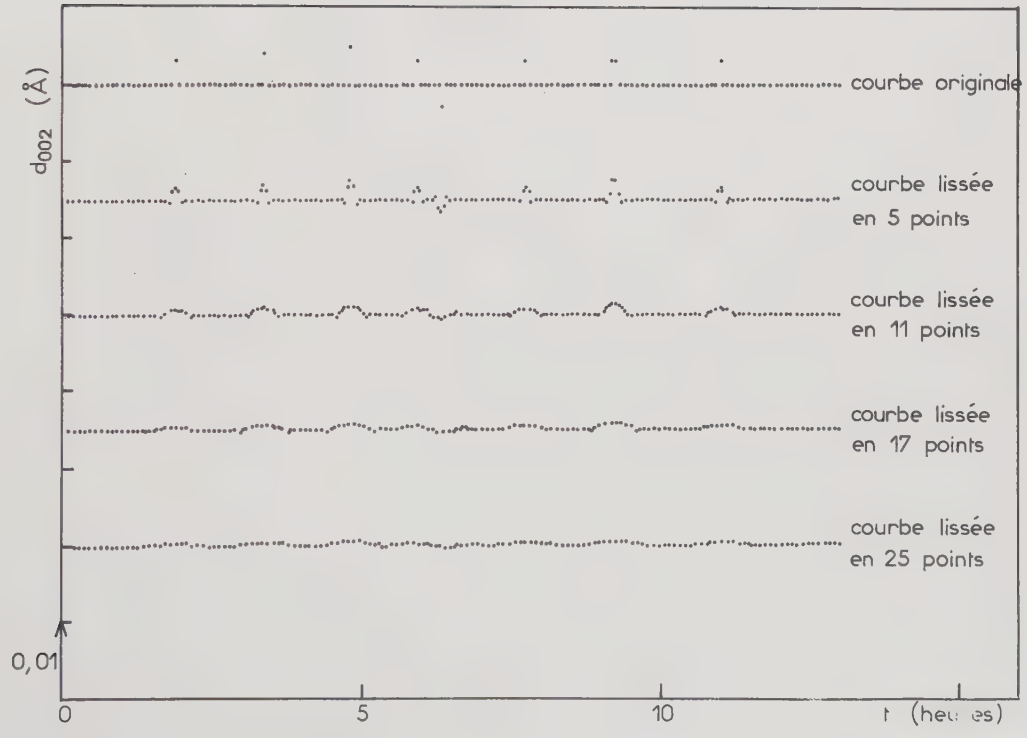


Fig. XXIII : Exemple de lissage.

Nous avons tracé sur chaque figure un segment vertical dont la longueur indique l'ordre de grandeur de l'incertitude estimée.

Il s'avère que le nuage de points expérimentaux relatifs à chacun des isothermes s'inscrit entre deux courbes extrêmes dont la différence d'ordonnée correspond bien à cette barre d'erreur.

Il s'ensuit que les phénomènes éventuels qui se traduiraient par de faibles variations de la distance réticulaire sont pratiquement inobservables.

D'après A. SAVITZKY et J.E. GOLAY (40), la méthode que nous avons décrite dans la deuxième partie, permet de réduire, pour un lissage en N points, l'erreur de mesure dans un rapport $1/\sqrt{N}$.

Nous avons essayé d'appliquer cette technique mathématique aux courbes cinétiques obtenues.

Les figures XIX, XX, XXI et XXII représentent le faisceau d'isothermes lissées respectivement en 5, 11, 17 et 25 points.

Il convient de remarquer deux faits principaux :

- la dispersion des points est effectivement réduite du facteur $\sqrt{N}$.
- il est difficile de trouver le nombre N qui donne les meilleurs résultats : le lissage en 25 points fournit des courbes d'évolution très régulières, mais il n'est pas impossible que des petites variations de $\bar{d}_{002}$ liées à un phénomène physique aient été "effacées" par le procédé utilisé.

Quant aux "oscillations" qui apparaissent surtout sur les figures XX et XXI, elles sont certainement liées directement à la technique mathématique appliquée.

Nous en donnons une illustration sur la figure XXIII.

Nous avons tracé un certain nombre de points de même ordonnée dessinant ainsi une droite horizontale. Seuls, quelques points "aberrants" s'écartent de la valeur moyenne de 0.003, 0.004 ou 0.005 Å.

On constate que, suivant le nombre de points de lissage choisi, cet écart diminue, mais il se crée un certain "enchaînement" des valeurs voisines ; il est probable que ce phénomène est responsable de l'effet d'oscillation observé sur les courbes cinétiques.

Etant donné l'aspect incomplet des conclusions permises par ce premier groupe de résultats, nous avons entrepris une deuxième série d'enregistrements en modifiant légèrement les conditions expérimentales.

b) Deuxième groupe de résultats

Nous avons ramené le domaine exploré à un angle de deux degrés (2 θ) autour de la raie de diffraction et la vitesse de balayage a été augmentée : 3/2 degrés (2 θ) par minute au lieu de 1 degré par minute.

Ceci a permis de réduire environ de moitié, le pas (Δt) entre les points expérimentaux.

On trouve, (ci-après), un tableau similaire à celui du paragraphe précédent, rassemblant les conditions d'enregistrement.

H.T.T.	Δt	t maximum	Nombre de points
2050°C	1 mn 30 s	8 h 3 mn	322
2150°C	1 mn 30 s	15 h 36 mn	624
2250°C	1 mn 30 s	18 h	720
2150°C	1 mn 30 s	17 h 36 mn	711

La figure XXIV présente les courbes obtenues. Le nombre de mesures effectuées étant considérable, nous n'avons tracé, sur ce schéma, qu'un point expérimental sur quatre.

Afin de vérifier la reproductibilité de nos manipulations, nous avons enregistré deux fois la cinétique d'évolution à H.T.T. = 2050°C.

Ce test s'est avéré pleinement satisfaisant comme le montre la figure XXV (un point sur huit y est représenté).

Cette nouvelle série de courbes présente les mêmes caractéristiques que le premier groupe de résultats. Il faut noter que la dispersion est un peu moins grande pour l'isotherme H.T.T. = 2250°C ; ceci est dû au fait que la structure atteint très vite une forme bien organisée et l'affinement de la raie (002) offre une meilleure précision.

La technique de lissage appliquée à cet ensemble de cinétiques (figures XXVI, XXVII, XVIII, XXIX) offre des conclusions identiques à celles que nous avons tirées au paragraphe précédent.

Les courbes lissées en 25 points (figure XXIX) présentent même un effet "d'oscillations" plus marqué. Mais, il ne faut pas oublier que l'échelle de temps est fortement réduite pour le deuxième groupe de résultats et que tous

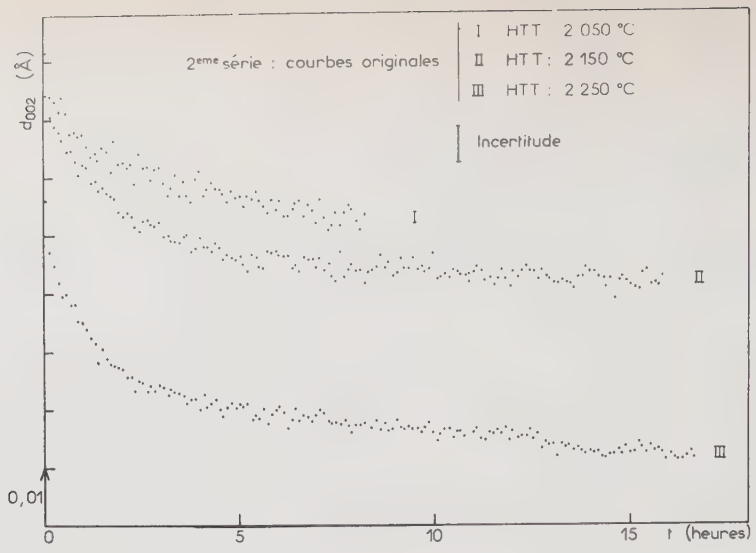


Fig. XXIV : Cinétiques de graphitisation in situ d'un coke de brai ; 2ème série.

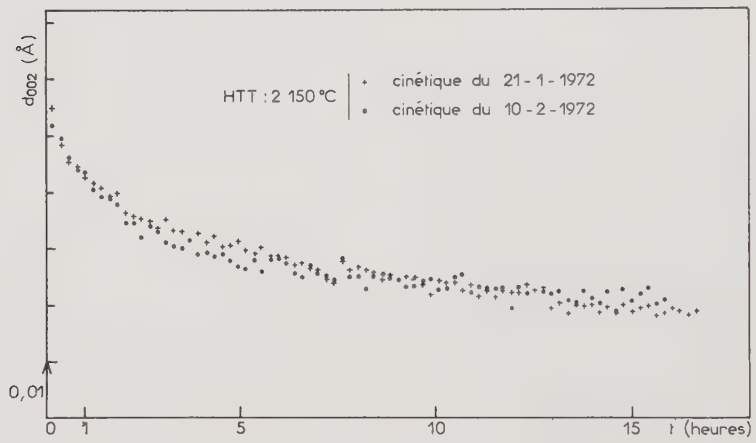


Fig. XXV : Reproductibilité des mesures (représentation 1 point sur 8).

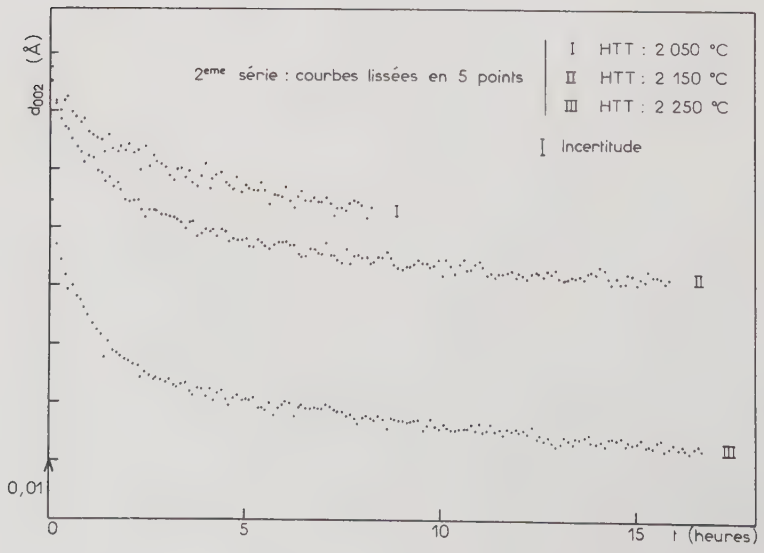


Fig. XXVI : Cinétiques de graphitisation in situ d'un coke de brai ; 2ème série (lissées en 5 points).

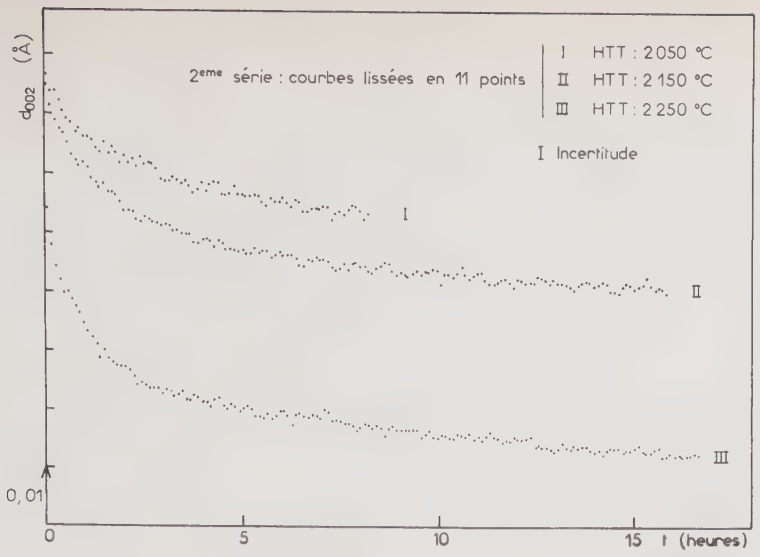


Fig. XXVII : Cinétiques de graphitisation in situ d'un coke de brai ; 2ème série (lissées en 11 points).

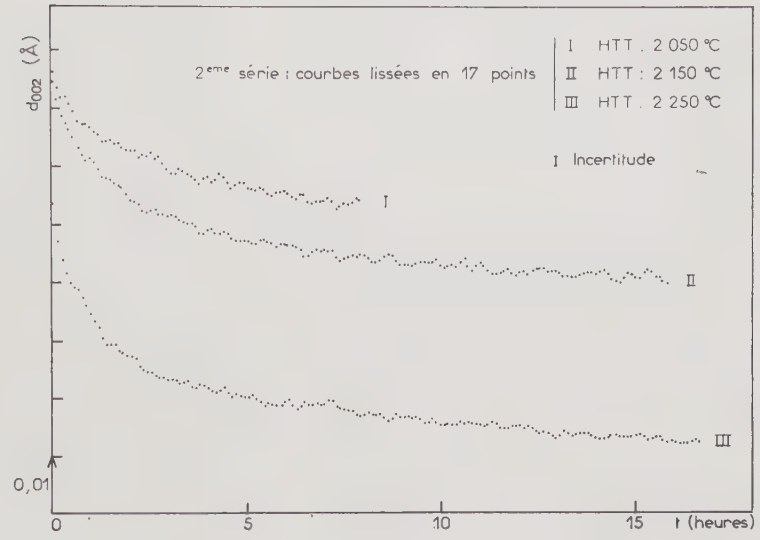


Fig. XXVIII : Cinétiques de graphitisation in situ d'un coke de brai ; 2ème série (lissées en 17 points).

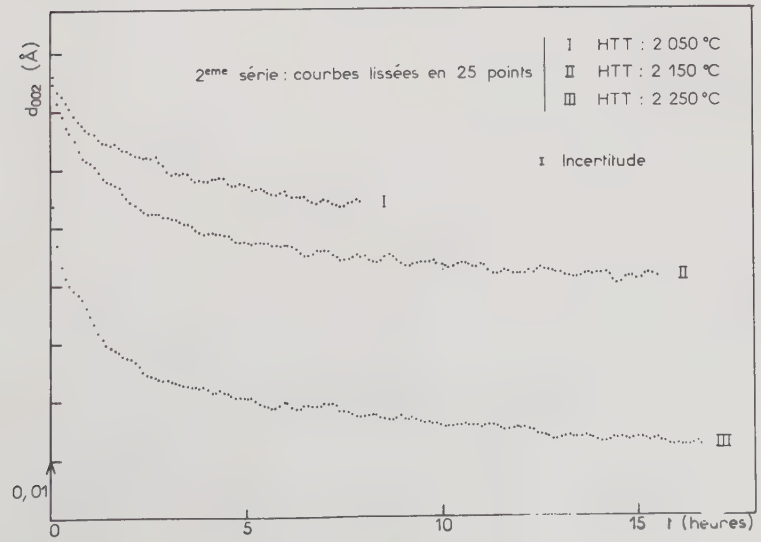


Fig. XXIX : Cinétiques de graphitisation in situ d'un coke de brai ; 2ème série (lissées en 25 points).

les points expérimentaux ne sont pas reproduits.

En fait, les différences entre les deux séries de mesures proviennent simplement de l'aspect visuel apporté par la présentation.

Nous avons arrêté là ce type d'expérience car il semble bien que des limitations techniques liées aux enregistrements à haute température nous empêchent de mettre en évidence tout phénomène qui pourrait se manifester par de faibles variations de $\overline{d}_{002}$.

L'allure de l'évolution du coke de brai vers le graphite, mesurée in situ, paraît assez régulière ; mais de tels résultats ne permettent ni d'infirmer ni de confirmer la présence d'un processus cinétique par étapes tel qu'il a été défini par A. PACAULT et col.

c) Analyse des résultats

. Essai de paramétrage

Nous avons tenté de trouver une forme analytique simple susceptible de représenter correctement l'évolution du coke de brai vers le graphite.

Afin d'essayer de mettre en évidence deux étapes au cours du processus de graphitisation, nous avons procédé de la même façon que D.B. FISCHBACH, en utilisant une fonction :

$$\overline{d}_{002} = \Psi_\theta\ (t)$$

dont on peut expliciter la forme par l'expression suivante :

$$(1) \qquad \overline{d}_{002}\ (t) = d_\infty + (d_0 - d_1)\ \exp\ (-\ k_1\ t) + (d_1 - d_\infty)\ \exp\ (-\ k_2\ t)$$

d_∞ : valeur finale de $\overline{d}_{002}$ (graphite).
d_0 : valeur initiale de $\overline{d}_{002}$ (carbone turbostratique).
d_1 : valeur finale de la première phase d'évolution.

La variation $\overline{d}_{002}\ (t) - d_\infty = f(t)$

peut être correctement décrite à l'aide des valeurs de $a = (d_0 - d_1)$, k_1, $b = (d_1 - d_\infty)$, k_2 rassemblées dans le tableau suivant (t est exprimé en minutes).

Il faut noter qu'aucun de ces paramètres n'a été fixé a priori, le calcul fait sur ordinateur ayant été conduit de façon à optimiser l'accord entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique.

	H.T.T. (0°)	$a = d_0 - d_1$ (Å)	k_1 (mn^{-1})	$b = d_1 - d_\infty$ (Å)	k_2 (mn^{-1})
1er groupe	2040	0.0115	0.017	0.0515	0.00088
	2100	0.016	0.024	0.047	0.0013
	2180	0.031	0.0213	0.033	0.00095
2e groupe	2050	0.014	0.018	0.0505	0.00047
	2150	0.026	0.0125	0.037	0.00033
	2250	0.042	0.032	0.021	0.0019

La figure XXX montre un exemple du bon accord entre une des courbes expérimentales (H.T.T. = 2150°C) et la forme analytique obtenue par cette méthode.

Cependant, l'examen des valeurs des paramètres obtenus fait apparaître une difficulté au niveau d'une interprétation liée à un mécanisme de graphitisation car les quantités a et b ne sont pas identiques pour toutes les isothermes.

Nous avons pu vérifier qu'il était impossible d'obtenir une forme mathématique satisfaisante en conservant l'expression (1) et en attribuant aux paramètres a et b des valeurs communes pour toutes les courbes cinétiques.

L'addition de plusieurs termes exponentiels supplémentaires est alors indispensable pour rendre compte correctement de l'évolution de notre produit.

D.B. FISCHBACH avait d'ailleurs signalé que la graphitisation de cokes était représentée de façon satisfaisante par une fonction du type :

$$\bar{d}_{002} = d_\infty + (d_0 - d_\infty) \sum_i w_i \, (- k_i \, t)$$

w_i étant le poids affecté à chaque constante de temps k_i.
i est en général égal à 9.

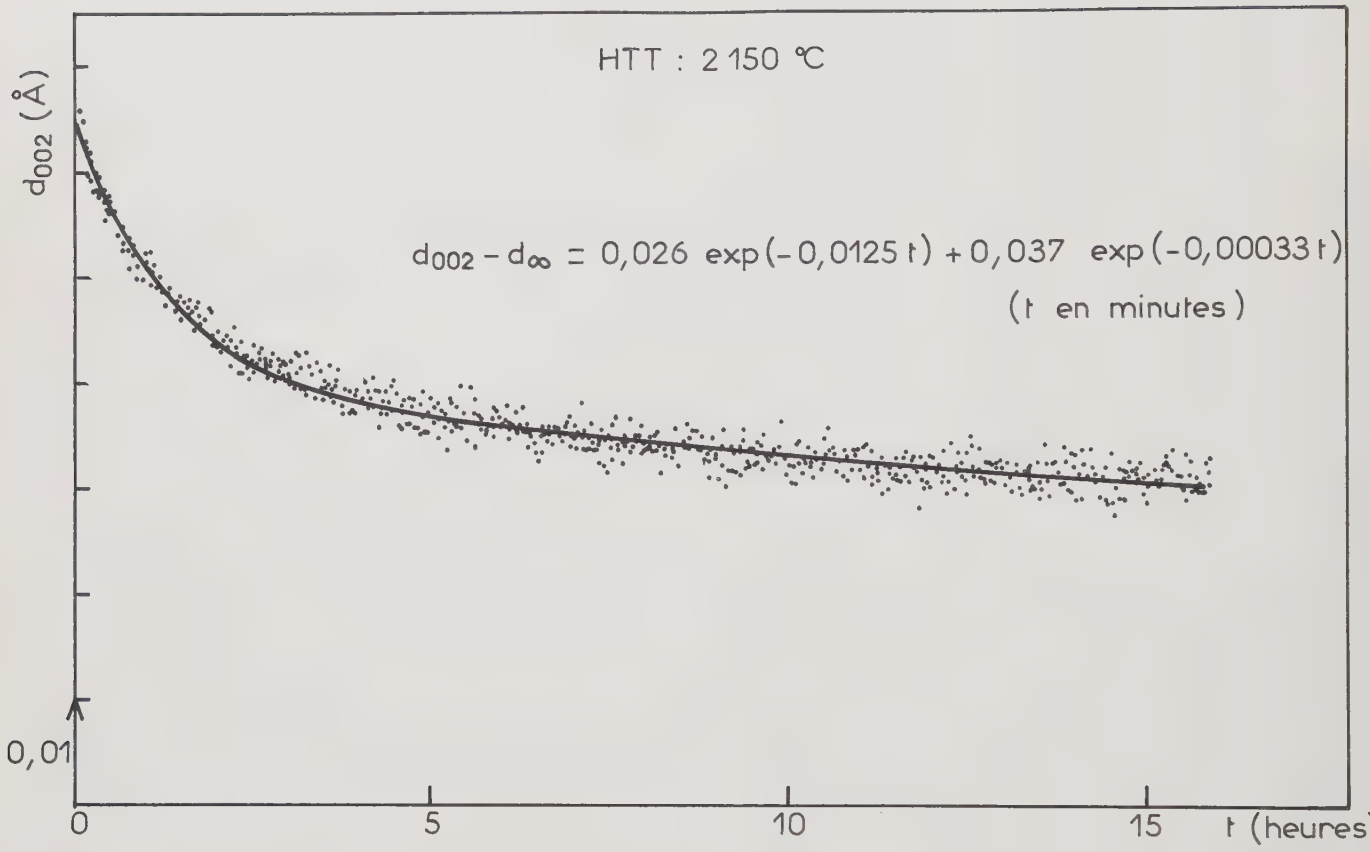


Fig. XXX : Exemple de paramétrage des isothermes par une fonction de la forme :
$d_{002} - d_\infty = a \exp(-k_1 t) + b \exp(-k_2 t)$.

Une telle représentation apporte peu de renseignements sur le type d'évolution étudié ; aussi n'avons-nous pas jugé utile d'essayer de rendre compte de nos résultats expérimentaux par une expression où le grand nombre de paramètres ajustables masquerait toute signification physique.

On confirme bien que le processus de graphitisation d'un coke de brai est un phénomène complexe qu'il est difficile de schématiser par un processus réactionnel simple.

. Confrontation avec la règle proposée par A. PACAULT

Une autre approche de la description du processus de graphitisation est d'appliquer, à nos résultats, une analyse reposant sur l'utilisation d'une règle phénoménologique présentée en 1967 par A. PACAULT (25).

Dans le cas de l'évolution d'un carbone vers le graphite, cette règle peut être présentée de la façon suivante :

Si au cours de la transformation à la température θ_1 déclenchée par un saut de température $\theta_0 \rightarrow \theta_1$, (tous les autres paramètres conditionnant la graphitisation étant maintenus constants), le degré d'évolution $[\alpha_{P_j}]\theta_1$ (mesuré à l'aide de la propriété P_j) est représenté par une fonction du temps $\varphi_{P_j}(t)$, le degré d'évolution $[\alpha_{P_j}]\theta_2$ pour une graphitisation à la température θ_2, est donné par :

$$[\alpha_{P_j}]\theta_2 = \varphi_{P_j}\left[\frac{k(\theta_2)}{k(\theta_1)}\ t\right] = \varphi_{P_j} \quad (D)$$

$k(\theta)$ étant simplement fonction de θ.

Pour savoir si cette règle s'applique au phénomène que nous étudions, il suffit de tracer les courbes représentant le degré d'évolution en fonction du logarithme du temps,et de chercher s'il est possible de les superposer, par translation, à l'une d'entre elleschoisie comme référence.

Nous avons déjà signalé que le paramètre $\bar{g}$, nul pour un carbone turbostratique et égal à 1 pour le graphite,était utilisé pour rendre compte de la transformation.

Ce paramètre est proportionnel à la variation relative de $\bar{d}_{002}$:

$$\bar{g} = \frac{3.44 - \bar{d}_{002}}{3.44 - 3.354}$$

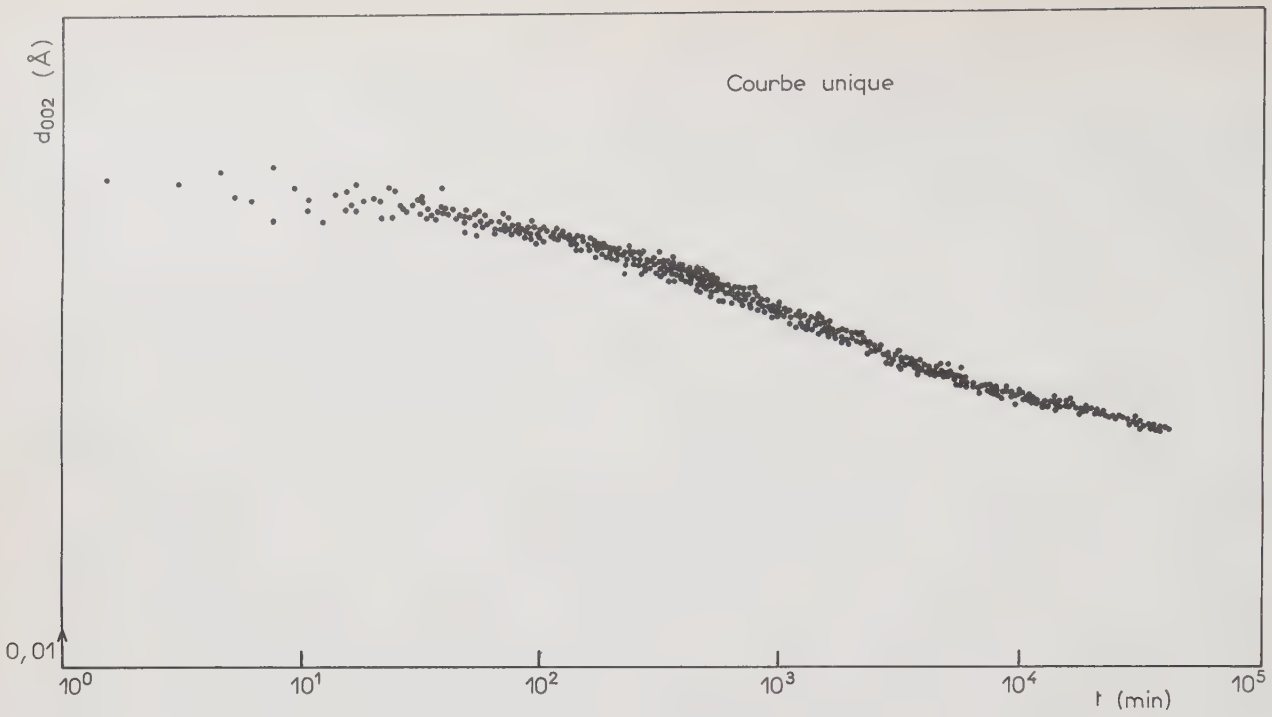


Fig. XXXI : Cinétique de graphitisation in situ d'un coke de brai. Courbe unique.

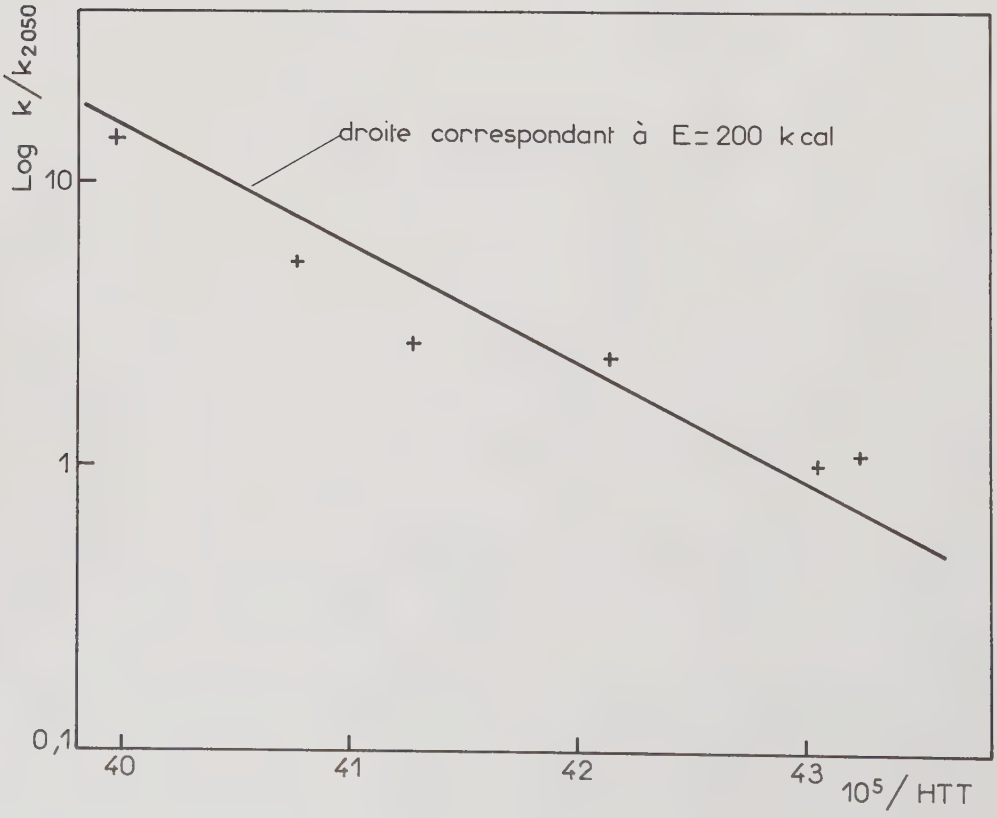


Fig. XXXII : Variations de Log $\frac{k}{k_{2050}}$ en fonction de 105/H.T.T..

De plus, nous avons noté que, le coefficient de dilatation thermique étant indépendant du degré d'organisation, il convenait de considérer les variations de $\bar{d}_{002}$ à partir d'une valeur initiale commune à toutes les isothermes.

Dans le cas de notre étude, il suffit de savoir si les courbes représentant ces variations en fonction du logarithme du temps sont superposables.

La figure XXXI représente la courbe unique obtenue en translatant les différentes courbes le long de l'axe des abscisses.

Devant le très grand nombre de points expérimentaux, nous avons utilisé un même symbole pour toutes les isothermes.

Nous pouvons constater que, compte tenu du domaine d'erreur que nous avons admis ($\pm$ 0.003 Å), le système étudié vérifie la règle cinétique.

Cette superposition revient, pour chaque isotherme, à multiplier le temps par un facteur qui ne dépend que de la température.

On arrive ainsi à un référentiel temporel unique:

$$D = \frac{k(\theta)}{k(\theta_0)} \cdot t$$

$k(\theta_0)$ correspond à la courbe choisie comme référence.

Si on porte Log $(\frac{k(\theta)}{k(\theta_0)})$ en fonction de l'inverse de la température de traitement, on obtient généralement une droite dont la pente est appelée "énergie d'activation" du processus (au facteur R près).

Nous avons rassemblé sur la figure XXXII les valeurs de Log $(\frac{k_\theta}{k_{2050}})$ en fonction de $\frac{10^5}{H.T.T.}$.

Cependant, comme nous l'avons déjà signalé, nous nous sommes efforcés à maintenir les échantillons à une température constante au cours des traitements thermiques sans attacher d'importance à la valeur exacte de cette température.

De ce fait, H.T.T. est entachée d'une erreur qui interdit tout espoir de déterminer une valeur correcte de l'énergie d'activation, étant donné le faible domaine de température que nous avons exploré.

$$(2040 \pm 40°C < H.T.T. < 2250 \pm 40°C)$$

On peut simplement remarquer sur la figure XXXII que nos résultats se placent de part et d'autre d'une droite qui correspond à une énergie d'activation de 200 Kcal ; cette droite a pour seul objet d'indiquer que nos résultats sont tout à fait compatibles avec une valeur moyenne des diverses énergies d'activation attribuées au processus de graphitisation et n'exclut pas l'éventualité de valeurs différentes suivant le domaine de température étudié (21, 22).

4 - Cinétique de graphitisation d'un système soumis à des trempes

Nous avons vu,lors des paragraphes précédents,que les valeurs expérimentales obtenues "in situ" ne nous permettaient pas d'infirmer ou de confirmer la présence d'un processus cinétique par étape.

Avant de poursuivre l'exposé de nos travaux et afin de justifier les expériences complémentaires que nous avons entreprises, il convient de reprendre une brève analyse des travaux ayant conduit à l'observation de la graphitisation en paliers.

a) Rappel des travaux précédents

A partir de 1962, une série d'expériences a été menée au laboratoire de Chimie Physique de Bordeaux. L'essentiel des résultats obtenus est analysé dans un article général cité à la référence (6).

La technique expérimentale utilisée était généralement la suivante : le produit de départ étant constitué par une quantité relativement importante du matériau étudié, des échantillons prélevés dans cette poudre supposée homogène étaient traités à une même température H.T.T. pendant des temps différents. Les mesures effectuées sur ces échantillons ramenés à la température ambiante permettaient de construire les courbes d'évolution en fonction du temps.

Il est apparu que le degré d'avancement (caractérisé par $\overline{d}_{002}$ ou $\overline{\chi}$) ne variait pas de façon continue en fonction de la durée de traitement : il restait constant pendant un certain temps puis changeait brusquement de valeur pour se fixer à nouveau.

Les paliers étaient généralement dessinés à la limite de la précision des mesures ; seule,la répétition des expériences a permis aux auteurs d'affirmer leur présence.

Une première isotherme étant tracée, plusieurs séries de traitements étaient refaites à partir du même matériau de départ ; les nouvelles valeurs obtenues venaient se placer dans les zones caractéristiques de la courbe (début ou fin de palier, partie horizontale ou ascendante).

D'autres considérations,que nous n'exposerons pas ici,sont venues apporter leur contribution à la confirmation de l'existence des paliers : il s'agit essentiellement de corrélations relevées sur les différentes isothermes et d'une étude par microdiffraction électronique.

Les conditions techniques offertes par notre appareillage étant au moins aussi satisfaisantes que dans le cas de ces études, il peut paraître surprenant que ces phénomènes soient absolument inobservables sur nos résultats.

L'incertitude globale qui entache les valeurs expérimentales (traitement thermique et mesure radiocristallographique) est très grande dans chacun des cas; or la distribution des points expérimentaux relatifs à des mesures "in situ" est parfaitement aléatoire à l'intérieur du domaine d'erreur alors que, dans le cas des trempes, une certaine régularité faisait apparaître un phénomène particulier.

Il est alors raisonnable d'envisager que le processus de graphitisation en paliers puisse avoir pour origine, les trempes subies par les échantillons ; les contraintes qui apparaissent lors du refroidissement fourniraient éventuellement une interprétation du phénomène basée sur l'intervention des défauts dont l'élimination serait influencée par les trempes.

J. MAIRE et J. ROGUE (36) ont d'ailleurs remarqué un effet de "dégraphitisation" au cours du refroidissement de matériaux carbonés, en observant une évolution du profil de la bande de diffraction (10) en fonction de la température à laquelle est enregistré le spectre X.

Ces considérations nous ont amenés à compléter notre étude en nous plaçant dans des conditions analogues à celles qui avaient permis la mise en évidence de paliers : traitement à une température H.T.T. puis trempe à l'ambiante pour effectuer la mesure de $\overline{d}_{002}$.

b) Exposé de nos résultats

Nos expériences ont été réalisées à deux températures de traitement (H.T.T. = 2050°C et H.T.T. = 2200°C) ; la principale différence qui les distingue des travaux que nous venons de décrire est la suivante : nous étudions, ici,

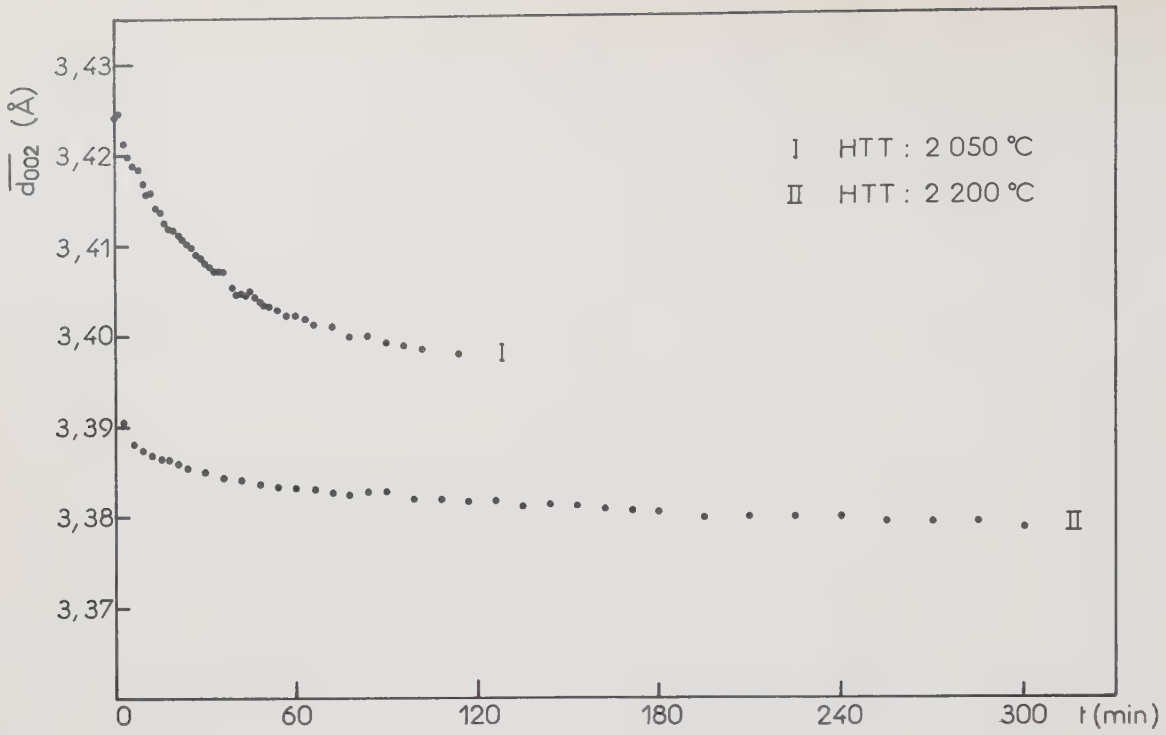


Fig. XXXIII : Graphitisation d'un coke de brai mesurée sur des échantillons soumis à des trempes successives.

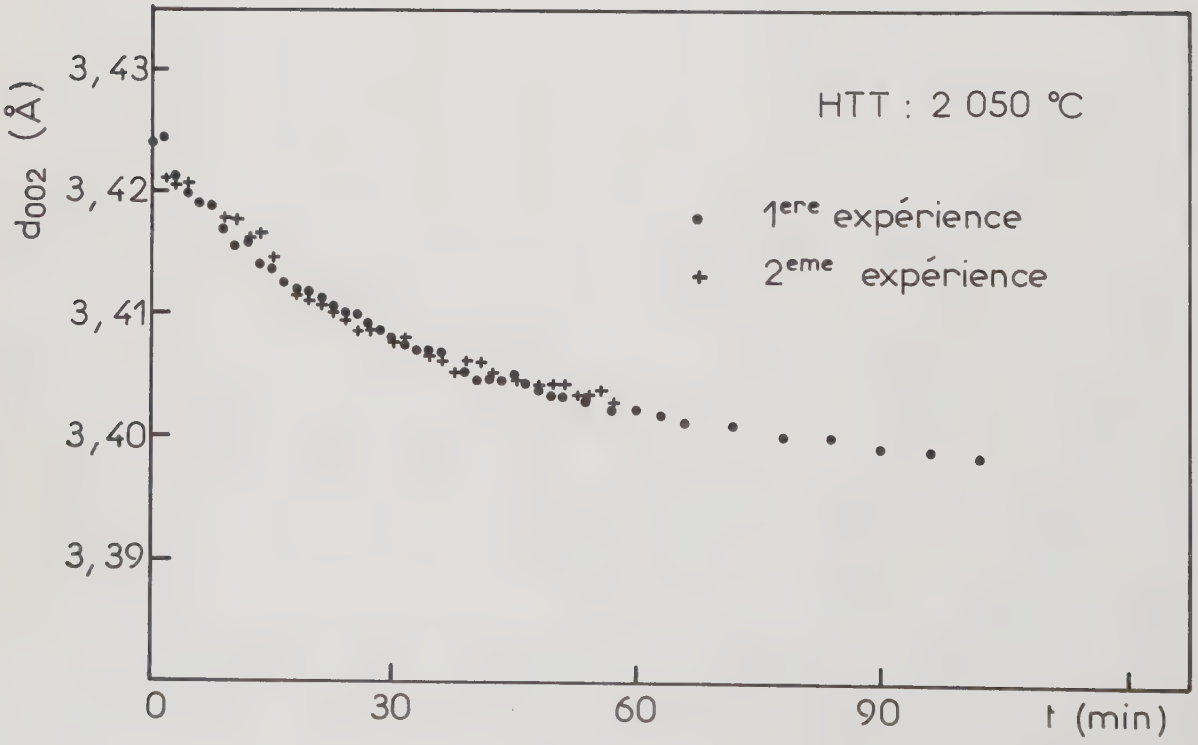


Fig. XXXIV : Influence des conditions de mesure sur l'allure des isothermes de graphitisation.

l'évolution d'un même échantillon porté successivement à la température H.T.T., alors que dans les études sur le coke de brai antérieurement effectuées au laboratoire, chaque échantillon était obtenu à partir de prélèvements faits sur un lot homogène, et ne subissait, par conséquent, qu'une seule trempe.

De nombreuses précautions ont été prises pour essayer de minimiser les sources d'erreur lors du traitement thermique et au cours de la mesure :

- l'échantillon est préchauffé pendant quelques minutes à une température inférieure à 1700°C. Ceci nous permet de réduire le temps nécessaire pour stabiliser, par la suite, la température à la valeur H.T.T. choisie (de l'ordre de 3 s). A la fin du traitement, la faible inertie thermique de la cellule facilite une baisse rapide de la température de l'échantillon (2 secondes suffisent pour la ramener au-dessous de la valeur de préchauffage).
- lorsque l'échantillon est totalement refroidi, on effectue, à l'aide de l'ordinateur,dix enregistrements successifs de la raie (002). La distance réticulaire retenue est la moyenne arithmétique des dix valeurs mesurées.

La figure XXXIII rassemble les résultats obtenus dans ces conditions pour H.T.T. = 2050°C et H.T.T. = 2200°C.

L'isotherme correspondant à H.T.T. = 2050°C présente un petit "accident" pour une valeur $\overline{d}_{002} \simeq 3{,}415$ Å ; toutefois, l'allure des deux courbes est plus régulière que celles précédemment obtenues (6).

Il est raisonnable de penser que les irrégularités qui apparaissent sur nos cinétiques peuvent être le reflet d'erreurs de mesure. Pour illustrer cette possibilité, nous avons recommencé l'isotherme H.T.T. = 2050°C dans des conditions un peu moins favorables que lors des derniers enregistrements : la surface de l'échantillon n'est pas très régulière et le faisceau de rayons X diffracté est nettement moins intense.

La figure XXXIV reproduit les isothermes obtenues à partir des deux séries d'enregistrements à la température H.T.T. = 2050°C. Nous pouvons constater que, si l'allure générale de l'évolution est la même, permettant une très bonne superposition des deux courbes, les irrégularités sont beaucoup plus nombreuses sur la deuxième isotherme.

Cet ensemble de résultats ne nous permet certainement pas de confirmer l'existence d'un processus de graphitisation en paliers, mais montre bien le rôle important que peut jouer l'incertitude sur une mesure apportée par la non-identité des conditions d'enregistrement sur des spectres.

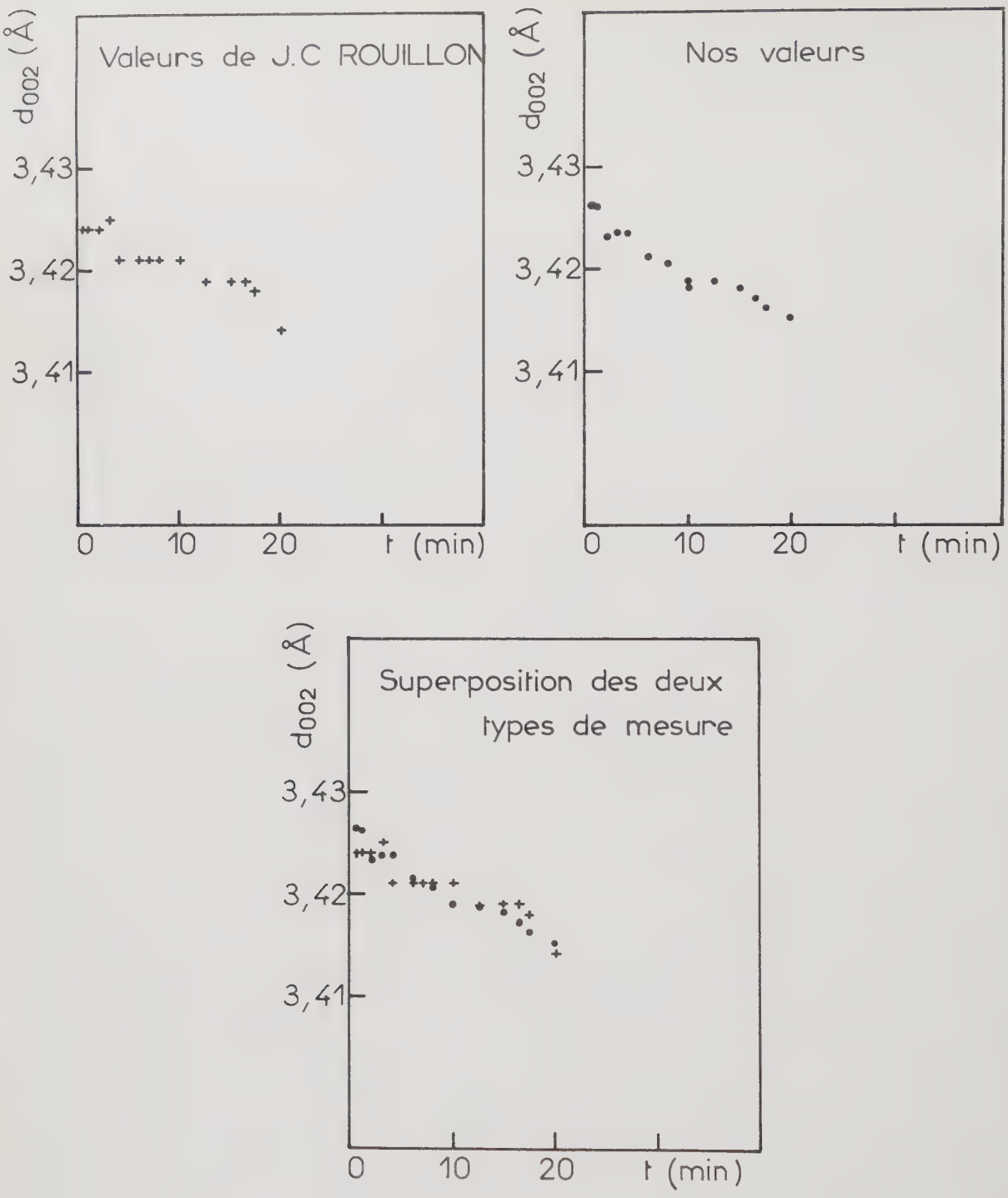


Fig. XXXV : Comparaison des résultats obtenus sur les mêmes échantillons à l'aide de deux méthodes de mesure différentes.

Une dernière éventualité se dessine alors : les paliers sont produits par un effet parasite dû à la technique expérimentale utilisée, soit au niveau du traitement thermique, soit au niveau de la mesure.

C'est pourquoi, nous avons repris des échantillons pour lesquels avait été envisagé un processus cinétique par étape (60) ; il s'agit pour nous de retrouver, en appliquant notre méthode de mesure, les mêmes paliers qui avaient été alors observés.

La figure XXXV b présente les valeurs que nous avons obtenues sur ces produits en enregistrant, pour chacun d'eux, dix fois la raie (002) et en retenant la moyenne des dix mesures.

Ces résultats amènent deux remarques principales :

- les portions de courbe horizontales sont nettement moins marquées sur nos valeurs que sur l'isotherme précédemment dessinée. Ceci est probablement lié à la technique de mesure : lorsque nous évaluons $\bar{d}_{002}$ à partir du spectre enregistré sur ordinateur, l'angle correspondant au maximum de diffraction est exprimé au moyen de nombreuses décimales, de même que la distance réticulaire ; par contre, le dépouillement d'un enregistrement sur papier conduit à ne mentionner généralement que deux décimales. Il est de ce fait impossible d'obtenir une distribution continue des valeurs de $\bar{d}_{002}$ (une différence d'angle de 0.01° correspond à un écart de 0.002 Å sur la distance entre plans graphitiques).

C'est probablement là, un des facteurs qui donne à nos courbes un aspect plus régulier.

- S'il est possible d'observer sur nos résultats, une évolution par étapes, la superposition des deux types de mesures montre que les paliers obtenus ne se situent pas exactement au même endroit sur les deux courbes ; les débuts et fins de paliers ne sont pas fournis par les mêmes échantillons.

Il n'est évidemment pas question d'affirmer que l'une ou l'autre méthode de mesure fournit les bonnes valeurs ; cette dernière expérience n'a d'autreobjet que d'attirer l'attention sur l'importance de la technique utilisée lorsqu'il s'agit d'observer des phénomènes particulièrement fins.

L'étude de la cinétique de graphitisation par diffraction de rayons X présente un domaine d'incertitude relativement important quelle que soit la technique utilisée : l'étude "in situ" permet de soigner la qualité du traitement thermique mais le temps limité qui peut être consacré à l'enregistrement des spectres interdit l'espoir de réduire de façon satisfaisante l'erreur de mesure. A l'inverse, l'évolution peut être suivie avec beaucoup plus de précision sur des échantillons soumis à des trempes (étude de plusieurs raies, par

exemple),mais les problèmes de reproductibilité de température et conditions générales de traitement jouent alors un rôle considérable.

Les courbes que l'on peut obtenir permettent certainement une analyse globale du processus de graphitisation satisfaisante, mais il paraît, pour l'instant, difficile de confirmer ou d'infirmer la présence d'une évolution par étapes.

CONCLUSION

Notre objectif, qui était d'étudier pour la première fois "in situ" (à la température de l'isotherme) la cinétique de graphitisation d'un carbone, a été atteint après qu'il nous eut fallu mettre au point un appareillage nouveau dont les éléments ont été réalisés aux ateliers du C.R.P.P..

Pour ce faire, nous avons dû d'abord résoudre les principaux problèmes techniques que présentait la mise en oeuvre d'une cellule thermique disposée sur le goniomètre d'un diffractomètre à rayons X ; cette étude permet d'enregistrer des spectres de diffraction d'échantillons carbonés jusqu'à des températures pouvant atteindre 3000° K.

Outre l'alimentation électrique nécessaire au fonctionnement du four, un système d'asservissement nous a permis d'atteindre ces températures en des temps relativement courts (de l'ordre de 10 s) et d'assurer, par la suite, une stabilité satisfaisante autour de la valeur de consigne.

Le remplacement d'une partie du dispositif d'enregistrement classique des spectres de rayons X par un ensemble de comptage connecté à un ordinateur a rendu possible l'acquisition de données cristallographiques en des temps relativement courts. La mise au point de cette nouvelle technique, associée à l'élaboration d'un ensemble de programmes (acquisition et traitement des données), nous a permis de mesurer la position d'une raie de diffraction environ soixante fois plus vite qu'à l'aide d'un diffractomètre classique, sans pour cela perdre en précision.

Après avoir vérifié que le coefficient de dilatation thermique du coke de brai ne dépendait pas du degré d'organisation du produit, nous avons déterminé les variations de la distance entre plans graphitiques en fonction du temps lorsque l'échantillon est porté à des températures comprises entre 2040 et 2250°C. Un essai de paramétrage et une confrontation de nos valeurs expérimentales avec

la règle cinétique proposée par A. PACAULT ont montré que nos travaux complétaient les mesures antérieures et confirmaient certains résultats déjà exposés.

L'analyse précise des isothermes de graphitisation (à la température de l'isotherme) ne nous a pas permis de retrouver le processus d'évolution par paliers mis en évidence antérieurement ; ceci nous a conduit à poursuivre notre étude par des mesures sur des matériaux soumis à des trempes. Ces derniers résultats semblent montrer que les courbes cinétiques obtenues permettent une analyse satisfaisante de l'évolution générale mais qu'il est difficile d'infirmer ou de confirmer la présence d'un processus de graphitisation par étapes.

Notre étude reposant sur un très grand nombre de valeurs expérimentales, a,en effet,particulièrement mis en évidence l'inévitable dispersion des résultats, dispersion qui rend délicat tout essai d'interprétation au niveau d'une analyse fine du phénomène d'évolution.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. MAIRE et J. MERING - Les Carbones par le Groupe Français d'Etudes des Carbones, Masson (1965).

(2) H. HONDA et K. OUCHI - Sci. Rep. Tchoku Univ. 37, 55 (1953).

(3) A. TARPINIAN) Master of Science. M.I.T. (1959).
et Tech. Rep. Wal TR 825, 5/1 (1960).

(4) A. TARPINIAN et C. TEDMON - Tech. Reo. Watertown Lab. Waterbury Mas. Wal TR 851,5/1 (1960).

(5) F.V. FAIR et F.M. COLLINS - Proc. 5th Carbon Conf. 1, 503 Pergamon Press - New-York (1962).

(6) A. PACAULT, A. MARCHAND, H. GASPAROUX, S. FLANDROIS et J.C. ROUILLON - J. Chim. Phys., n° spécial, 104 (1969).

(7) A. PACAULT - Chemistry and Physics of Carbon 7 (1971).

(8) A. PACAULT - Nouveau traité de Chimie Minérale VIII, fasc. 1, Masson (19).

(9) D.B. FISCHBACH - Jet Propulsion Lab. Passadena, Calif. Tech. Rept. 32 - 532, (1966).

(10) D.B. FISCHBACH - Appl. Phys. Letters 3, 168 (1963).

(11) D.B. FISCHBACH - Symposium on Carbon - Tokyo - III 22, 23 (1964).

(12) D.B. FISCHBACH - Nature 200, 1281 (1963).

(13) D.B. FISCHBACH - Chemistry and Physics of Carbon 7 (1971).

(14) T. ISHIKAWA et S. YOSHIZAWA - Kogyo Kagaku Zasshi 66, 933 (1963).

(15) S. MIZUSHIMA - Proc. 5th Carbon Conf., 2, 439 - Pergamon Press- New-York (1963).

(16) B. PANDIC - Second Conf. on Ind. Carbon and Graphite - London (1965)

(17) T. NODA, M. INAGAKI et T. SEKIYA - Symposium on Carbon - Tokyo III, 24 1, (1964).

(18) T. NODA - Carbon, 6, 125 (1968).

(19) J. PROST et H. GASPAROUX - Rev. Chim. Min. 6, (1969).

(20) H. GASPAROUX et J. PROST - J. Chim. Phys. 68, (1971).

(21) S. FLANDROIS et A. TINGA - Carbon 10, 1 (1972).

(22) A. TINGA - Thèse de 3ème cycle - Bordeaux (1970).

(23) H.N. MURTY, D.L. BIEDERMAN et E.A. HEINTZ - Carbon 7, 667 (1969).

(24) A. PACAULT, S. FLANDROIS et A. MARCHAND - Letters to the Editor, Carbon 9, 87 (1971).

(25) A. PACAULT - Nobel Symposium 5 "Fast reactions and primary processes in chemical kinetics" - Stig Claesson Edit. Stokholm (1967).

(26) Les Carbones - par le Groupe Français d'Etudes des Carbones I - Masson (1965).

(27) M. OBERLIN et J. MERING - Carbon 1, 471 (1964).

(28) H. GASPAROUX et J.C. ROUILLON - J. Chim. Phys. 64, 1226 (1967).

(29) J.H. RICHARDSON et E.H. ZEHMS - Aerospace Corp, El Segundo Calif. Tech. Rept. TDR 269 (4240-10) 3 (1963).

(30) E. FITZER et S. WEISENBURGER - Col. Int. sur l'Etude des Transformations Cristallines à Haute Température - Odeillo (1971).

(31) G. FUG, E. SANCHEZ, H. GASPAROUX et S. FLANDROIS - C.R. Acad. Sci. Paris, 271, 784 (1970).

(32) G. FUG, H. GASPAROUX, E. SANCHEZ - Col. Int. sur l'Etude des Transformations Cristallines à Haute Température - Odeillo (1971).

(33) N. GERARD - Bull. Soc. Chim. Fr. 103 (1970).

(34) H.A. Mc KINSTRY - J. Appl. Phys. 11, 5074 (1970).

(35) P. MAILLARD et J. ROGUE - Coll. Meth. Anal. par rayons X - Montpellier (1969).

(36) J. MAIRE et J. ROGUE - Coll. Int. sur l'Etude des Transformations Cristallines à Haute Température - Odeillo (1971).

(37) N. BRAUN, H. CHRISTU et E. FITZER - Rev. Int. Hautes Temp. et Réfractaires 7 (1960).

(38) N. BRAUN, S. WEISENBURGER - Letter to High Temp. High Pres, (sous presse).

(39) J. CH. GILLE, P. DECAULNE, M. PELLEGRIN - Méthodes d'Etudes des Systèmes asservis non linéaires - DUNOD (1967).

(40) A. SAVITZKY et J.E. GOLAY - Analytical Chemistry, 36 (1964).

(41) D.P. RILEY - Proc. Phys. Soc., 57, 486 (1945).

(42) E. GRUNEISEN et E. GOENS - Z. Phys. 29, 141 (1924).

(43) I. BACKHURST - Proc. Roy. Soc. A 102, 340 (1923).

(44) J.B. NELSON et D.P. RILEY - Proc. Phys. Soc., 57, 477 (1945).

(45) M. HIRATA - Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 15, 219 (1931).

(46) P.L. WALKER, H.A. Mc KINSTRY, C.C. WRIGHT - Ind. Eng. Chem. 45, 1711 (1953).

(47) Y. BASKIN et L. MEYER - Phys. Rev. 100, 544 (1955).

(48) E. MATUYAMA - Nature, 184, 544 (1959).

(49) E. MATUYAMA - Tanso, 7, 12 (1958).

(50) E.G. STEWARD et B.P. COOK - Nature, 185, 78 (1960).

(51) E.G. STEWARD, B.P. COOK, E.A. KELLETT - Nature, 187, 1015 (1960).

(52) KWAN TEH YANG - Proc. 5th Carbon Conf. 1, 492 (1962).

(53) C.E. LOWELL - U.S. Gov. Tech. Report n° WADD-TR-61-72, XXIV (1963).

(54) E.A. KELLETT, B.P. JACKETS, B.P. RICHARDS - Carbon 2, 175 (1964).

(55) C. SCHILLER, J. MERING, P. CORNUAULT et F. CHAFFAUT - Carbon 5, 385 (1967).

(56) G. PELLEGRINI - Carbon 8, 497 (1970).

(57) E.A. KELLETT et B.P. RICHARDS - J. Appl. Cryst. 4, 1 (1971).

(58) G. MONNOT - Etudes de pyrométrie pratique - EYROLLES Edit. (1959).

(59) J. SURUGUE - Techniques Générales du Laboratoire de Physique 1, C.N.R.S. (1966).

(60) J.C. ROUILLON - Thèse de Spécialité 3§me cycle - Bordeaux (1967).

Vu et approuvé

Bordeaux, le

Le Président de l'Université

de Bordeaux I

Imprimerie du C.R.P.P.

33 - TALENCE

- 1972 -